

Einfluss verschiedener Dotanten auf die
thermoelektrischen Eigenschaften von
kugelmahlenem Pyrit (FeS_2)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

am Institut für Anorganische und Analytische Chemie

der Justus-Liebig-Universität, Gießen

vorgelegt von

Christian Rüdiger Uhlig

2014

Für meine Familie

Danksagung

Mit der Einreichung meiner Dissertation stehe ich nun am Ende eines lang gehegten Traums. Wie schon am Ende der Diplomschrift stellt sich nun die Frage, wem ich für das Erreichen meines Ziels danke. Dies ist wohl eine der einfachsten, aber auch eine der am schwersten zu beantwortenden Fragen einer Dissertation.

Zunächst gilt mein Dank einer Person, die es mir ermöglichte, eine für mich spannende Fragestellung weiterführend beantworten und meine Dissertation in diesem Themenbereich durchführen zu können.

Frau Prof. Dr. Sabine Schlecht, vielen Dank für die Möglichkeit unter ihrer Federführung dieses Thema weiter bearbeiten zu können. Danke auch für die Möglichkeit, an diversen Tagungen in der ganzen Welt teilnehmen und mich so weiterentwickeln zu können.

Natürlich möchte ich mich auch recht herzlich bei Prof. Dr. Peter Klar für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Des Weiteren gab es in den vergangenen Jahren viele Personen, die mir immer mit Rat und Tat zu Seite standen. Dazu gehörten in erster Linie meine Kollegen aus alter und neuer Vergangenheit. Besonders möchte ich hierbei die folgenden Personen hervorheben:

Mein Dank geht an Isabella Tavernaro, ohne die netten Gespräche im Praktikum, im Labor oder sonstwo hätte ich wohl den einen oder anderen Tag verzweifeln können. Ein Dank geht auch an Dr. Bernadette Landschreiber für die große Hilfe in den Anfangszeiten als Doktorand. Danke nochmals für die Stunden, die du aufgewendet hast. Vielen Dank gilt auch Christoph Wiegand für das Lesen meiner Dissertation und die Anmerkungen, obwohl du jetzt in Hamburg erstmal die einen oder anderen eigenen Probleme zu lösen hattest.

Herzlichen Dank für die Hilfe geht auch an Dr. Michael Serafin, Dr. Wolfgang Herrendorf, Marc Loeh, Jan Peilstöcker, Patric Schichtel, Christina Schreiner, Gwyneth Schulz, Hubert Wörner, Michaela Jäkel, Petra Grundmann, Günter Koch, Ralf Sack, Anja Beneckenstein, Hans-Jürgen Wolf, Alexej Matweenko und Mona Arnold.

Ein ganz besonderer Dank gilt natürlich auch dem Doktoranden/innen-Kern der Arbeitsgruppe Schlecht. Ein ganz spezieller Dank geht hierbei an Oliver Falkenbach und Friederike Gasiorek, die das Labor auch in den Thiol- und Amin-Zeiten nicht verlassen haben. Danke für die vielen Gespräche, Tipps, Vorschläge. Ekrem Güneş, vielen Dank für die interessanten Abende und Gespräche, ohne Dich wären viele Tagungen nur halb so lustig gewesen. Einen extra riesen Dank auch an Anne Schulze und Dr. Christian Rohner für die vielen Stunden, die ihr am TEM verbracht habt! Ich wünsche euch für die Zukunft nur das Beste und hoffe, wir schaffen es, den Kontakt zu halten. Ihr wart super!

Ein großer Dank geht auch an die Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek, im Speziellen Hauke Metelmann und Dr. Thomas Leichtweiß für die XPS-Messungen und die Hilfestellung bei deren Auswertung.

Ich möchte mich auf diesem Wege auch bei unserer befreundeten Arbeitsgruppe auf Kuba bedanken. Speziellen und herzlichen Dank hierbei an Dr. Dario Gonzáles Abradelo für die Gespräche, Abende und die Freundschaft. Mein Dank gilt auch Roberto Cao-Vázquez für die hilfreichen Gespräche und Anregungen.

Dank auch an alle meine nicht speziell genannten Freunde und Unterstützer! Danke, Darja Wilhelm, für deine Freundschaft und deinen Zuspruch.

Meinen Eltern, Großeltern und meiner Schwester, die nie den Glauben an mich verloren haben, und deren Unterstützung mir immer sicher war, danke ich ebenfalls. Ein großes Dankeschön geht auch an meine Schwiegereltern und Schwiegergroßeltern für deren Unterstützung und Zuspruch vor allem am Ende meines Studiums und während meiner Arbeit als Doktorand!

Abschließend gilt mein Dank noch meiner Verlobten Katharina Loew für ihre Liebe und fortwährende Unterstützung, vor allem beim Korrekturlesen in dieser stressigen Zeit.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der ‚Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis‘ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Was ist Thermoelektrik?.....	3
2.1	Nanoskalige thermoelektrische Materialien	6
3	Pyrit (FeS₂) als thermoelektrisches Material	8
3.1	Kristallographische Unterschiede von α -FeS ₂ (Markasit) und β -FeS ₂ (Pyrit).....	8
3.2	Elektronische Eigenschaften von Pyrit.....	11
4	Analytische Charakterisierung der Pulver und Presslinge.....	15
4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	15
4.2	Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Charakterisierung	16
4.3	Thermogravimetrische Bestimmung	16
4.4	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	16
4.5	Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit	16
4.6	Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der Presslinge	18
5	Die elektrische Leitfähigkeit	20
5.1	Elektrische Leitfähigkeit in polykristallinen Halbleitern	22
6	Der Seebeck-Koeffizient.....	26
7	Die thermische Leitfähigkeit.....	30
7.1	Thermische Leitfähigkeit in polykristallinen Festkörpern	30
8	Nanopartikel und deren Synthesestrategien	35
9	Experimenteller Teil.....	37
9.1	Bottom-up-Synthese Pyrit	37
9.2	Synthese des Pyrits mittels mechanischem Legieren	39
9.3	Herstellung der Presslinge.....	39
10	Thermoelektrische Charakterisierung der Nanopulver-Presslinge.....	41
10.1	Strukturelle Charakterisierung	41
10.2	Thermogravimetrische Untersuchungen des undotierten Pyrits.....	51
10.3	Elektronische Eigenschaften des undotierten Pyrits.....	52
10.3.1	Die elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der (113)-Reflexlage	52
10.3.2	Einfluss der Schwefeleinwaage auf die elektronischen Eigenschaften	53
10.3.3	Einfluss der Schwefeleinwaage auf den Seebeck-Koeffizienten.....	54
10.3.4	Einfluss der Schwefelzugabe auf den Leistungsfaktor	55
10.3.5	Einflussnahme der Temperatur auf die elektronischen Eigenschaften des Pyrits	56
10.4	Mittelwerte der elektronischen Eigenschaften von undotiertem Pyrit	59
10.5	Wärmeleitfähigkeit von undotiertem Pyrit.....	60
10.6	Die Gütezahl ZT des nanoskaligen Pyrits	61
11	Dotierungen des Pyrits zur Erhöhung der Gütezahl ZT	63

11.1	Mangan dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material.....	65
11.1.1	Strukturelle Charakterisierung des Mangan-dotierten Pyrits.....	65
11.1.2	Elektrische Leitfähigkeit des Mangan-dotierten Pyrits	69
11.1.3	Der Einfluss der Mangan-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten	72
11.1.4	Der Einfluss der Mangan Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit	73
11.1.5	Der Einfluss der Mangan-Dotierung auf die Gütezahl ZT	75
11.2	Kobalt-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material	77
11.2.1	Strukturelle Charakterisierung des Kobalt-dotierten Pyrit-Nanopulvers.....	78
11.2.2	Elektrische Leitfähigkeit des Kobalt-dotierten Pyrits.....	82
11.2.3	Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten	84
11.2.4	Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit.....	86
11.2.5	Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf die Gütezahl ZT	87
11.3	Nickel-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material.....	89
11.3.1	Strukturelle Charakterisierung des Nickel-dotierten Pyrit-Nanopulvers	90
11.3.2	Elektrische Leitfähigkeit des Nickel-dotierten Pyrits.....	94
11.3.3	Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten.....	97
11.3.4	Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit	99
11.3.5	Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf die Gütezahl ZT	100
11.4	Palladium-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material	102
11.4.1	Strukturelle Charakterisierung des Palladium-dotierten Pyrit-Nanopulvers	102
11.4.2	Elektrische Leitfähigkeit des Palladium-dotierten Pyrits	108
11.4.3	Der Einfluss der Palladium-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten	109
11.4.4	Der Einfluss der Palladium-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit	111
11.4.5	Der Einfluss der Palladium-Dotierung auf die Gütezahl ZT	113
11.5	Platin-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material	115
11.5.1	Strukturelle Charakterisierung des Platin-dotierten Pyrit-Nanopulvers	115
11.5.2	Elektrische Leitfähigkeit des Platin-dotierten Pyrits	117
11.5.3	Der Einfluss der Platin-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten.....	120
11.5.4	Der Einfluss der Platin-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit	122
11.5.5	Der Einfluss der Platin-Dotierung auf die Gütezahl ZT	124
11.6	Selen-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material	126
11.6.1	Strukturelle Charakterisierung des Selen-dotierten Pyrit-Nanopulvers.....	126
11.6.2	Elektrische Leitfähigkeit des Selen-dotierten Pyrits.....	129
11.6.3	Der Einfluss der Selen-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten	129
11.6.4	Der Einfluss der Selen-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit.....	131
11.6.5	Der Einfluss der Selen-Dotierung auf die Gütezahl ZT	132
12	Zusammenfassung	134
13	Summary	137
14	Ausblick	140
15	Literaturverzeichnis	141

1 Einleitung und Motivation

Über die letzten Jahrzehnte entwickelte sich eine weltweite Erkenntnis bezüglich der begrenzten Verfügbarkeit der natürlichen Ressourcen. Ein Hauptgrund hierfür war das durch die Medien gewachsene Bewusstsein der Bevölkerung für die weltweiten Bevölkerungszahlen und deren exponentielles Wachstum. Gemäß der Zahlen des UN-Departments für Wirtschaftliche und Soziale Angelegenheiten lebten gegen Ende des Jahres 2013 weltweit etwa 7,2 Milliarden Menschen.¹ Hieraus ergeben sich neben den oft beachteten Problemen der Nahrungsmittel- und Wasserversorgung auch eine immer größer werdende Problematik der Energieversorgung.

Der wachsende Energiebedarf der Weltbevölkerung macht damit die Suche nach neuen und ergänzenden Energiequellen unabdingbar. Neben aktuell im Einsatz befindlichen Technologien wie beispielsweise off-shore/on-shore Windkraftanlagen, Photovoltaikanlagen, Wasserkraftwerken und Geothermie bilden die ergänzenden Energie erzeugenden Systeme eine Möglichkeit, nicht rentable Systeme so zu modifizieren, dass deren Wirkungsgrad zusätzlich erhöht wird. Zu diesen Optimierungstechnologien gehört derzeit noch die in dieser Dissertation angesprochene Thermoelektrizität. Zwar werden und wurden thermoelektrische Generatoren bereits angewendet, allerdings führt die Thermoelektrik noch immer ein Nischendasein. Die wesentlichen Gründe hierfür sind die noch immer geringen Wirkungsgrade, die mit thermoelektrischen Generatoren oder Peltier-Elementen erreicht werden können und so die Rentabilität einschränken.^{2,3} Bei den sogenannten Peltier-Elementen oder Peltier-Kühlern handelt es sich um ein zweites Anwendungsfeld für thermoelektrische Module. Hierbei wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass bei der Einspeisung von elektrischem Strom in das Modul die Oberflächen des Moduls abkühlen bzw. aufheizen.⁴ Typische Einsatzgebiete für Peltier-Module sind mobile PKW-Kühlboxen oder im technischen Bereich Kühlkörper für Brutschränke oder PC-Anwendungen.^{5,6}

Zu den oft gestellten Fragen im Bereich der Thermoelektrik gehört nun die, warum Thermoelektrika trotz der bereits erwähnten geringen Wirkungsgrade noch immer erforscht und aktuell eingesetzt werden. Die Antwort hierzu ist relativ einfach: Thermoelektrische Module, sei es nun als thermoelektrischer Generator oder als Peltier-Element, besitzen keine beweglichen Teile und sind damit nahezu wartungsfrei. Zudem können sie räumlich völlig frei eingesetzt werden und im Falle von Peltier-Kühlern kann die Kühlrate sehr exakt eingestellt werden. Auch eignen sich thermoelektrische Module optimal, um beispielsweise autarke Sensoren mit Energie zu versorgen. Im Falle der wissenschaftlichen Untersuchung des Weltalls wurden thermoelektrische Generatoren bereits in den 50er Jahren als Energiequelle eingesetzt. Im Rahmen der Cassini-Mission (Start 15.10.1997) würden konventionell eingesetzte Methoden wie Sonnenkollektoren rasch versagen. Die Ursache hierfür ist das Missionsziel, welches die Untersuchung des Saturns, also ein Ziel fern der Sonne, beinhaltet. Die Strahlungsintensität der Sonne ist aufgrund der enormen Entfernung so gering, dass in relativ

kurzer Zeit eine Energieerzeugung nahezu ausgeschlossen sein würde. Andere Methoden der Energieerzeugung würden entweder zu schwer, zu voluminös oder mechanisch oder elektronisch zu komplex sein, um eine gleichmäßige Energieversorgung über einen langen Zeitraum zu ermöglichen.

Im Jahre 2013 erklärte der UN General Sekretär Ban Ki-moon anlässlich der Ausstellung „Erneuerbare Energie für Alle“ in New York, dass das wirtschaftliche Wachstum, die soziale Gerechtigkeit, ein stabiles Klima und eine gesunde Umwelt für alle Menschen als der goldene Pfad in die Zukunft angesehen werden können.⁷ Die Äußerung Ban Ki-moons geben einen Teil der weltweiten Anstrengungen der Politik aber auch der Forschung wieder das Leben der Menschen sicherer zu machen. Thermoelektrische Generatoren werden von den Entwicklungen in der Form betroffen als dass die Europäische Union im Jahre 2003 eine Richtlinie für elektrische und elektronische Gerätschaften und Bauteile verabschiedete, welche es ab dem Jahre 2017 untersagt bestimmte, als umweltgefährdend eingestufte Materialien zu verwenden.⁸ Betroffen von dieser als RoHS 2 bekannten Richtlinie sind insbesondere die Blei- und Cadmiumhaltigen thermoelektrischen Materialien, welche ab dem Jahr 2017 nicht mehr in den Verkehr gebracht werden dürfen. Aufgrund dessen stieg in den vergangenen Jahren die Anzahl der Forschungsarbeiten an nicht toxischen und ressourcenschonenden thermoelektrischen Materialien. Zu den nicht toxischen Materialien gehören beispielsweise Oxide, Silizide, Halb-Heusler-Verbindungen oder auch Sulfide. Zu Letzterem gehört das in dieser Dissertation verwendete Pyrit (FeS_2), ein Eisendisulfid. Sowohl Eisen als auch Schwefel gehören zu den am häufigsten auf der Erde vorkommenden Elementen und sind daher als potenzielle Edukte für industrielle Anwendungen von größtem Interesse.⁹ Allerdings existieren auch in jüngster Vergangenheit nur wenige Arbeiten, in welchen die thermoelektrischen Eigenschaften von Pyrit eingehender betrachtet wurden.^{10–12}

Mit der Weiterentwicklung der Technik änderte sich auch die Forschung an thermoelektrischen Materialien, insbesondere in den letzten Jahrzehnten, gravierend. Gründe hierfür waren die Entwicklungen neuer Synthesemethoden, welche die Synthese von Nanopartikeln erlaubten sowie die herausragenden Arbeiten von Hicks und Dresselhaus, welche zeigten, dass der Einsatz von Nanostrukturen die Effizienz von thermoelektrischen Materialien wesentlich verbessern kann.¹³

Die in meiner Diplomarbeit durchgeführten Voruntersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften von kugelmahlenem kommerziellen Pyrit zeigten hierbei ein gewisses Potenzial auf, das jedoch noch weiter durch Dotierung mit Fremdatomen zu optimieren galt. Das primäre Ziel dieser Dissertation lag damit vor allem auf der Optimierung der elektronischen Eigenschaften, also der elektrischen Leitfähigkeit, wie auch dem Seebeck-Koeffizienten. Die Notwendigkeit der weiteren Reduktion der thermischen Leitfähigkeit wurde hierbei als sekundär eingestuft, da diese bereits mit Hilfe der Nanostrukturierung um mehr als den Faktor 10 gegenüber dem Bulk-Material verringert werden konnte.

2 Was ist Thermoelektrik?

Bei thermoelektrischen Materialien handelt es sich um Materialien, die in der Lage sind, einen Temperaturgradienten in eine elektrische Spannung zu konvertieren oder mit Hilfe elektrischer Spannung einen Temperaturgradienten zu erzeugen.

Nahezu alle Elemente oder Materialien besitzen diese Eigenschaft, jedoch ist die erzeugte Spannung meist sehr gering. Technisch werden die thermoelektrischen Eigenschaften bereits seit langem in Thermoelementen verwendet

In Abbildung 2-1 sind schematisch sowohl ein thermoelektrischer Generator (TE-Generator) als auch ein Peltier-Element gezeigt.

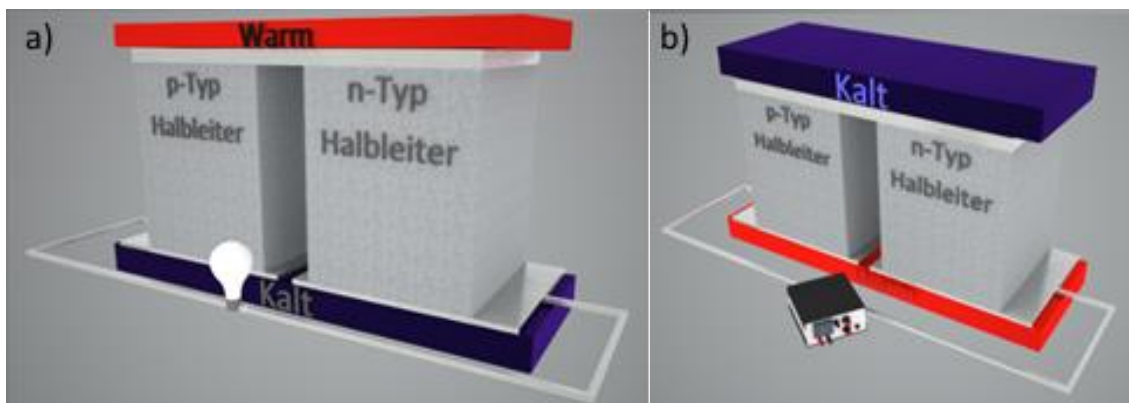


Abbildung 2-1 a) Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators. Die Elektronen bewegen sich vom kalten Ende des *n*-Typ Halbleiters zum kalten Ende des *p*-Typ Halbleiters und rekombinieren dort. b) Schematische Darstellung eines Peltier-Elements. Die durch die Spannungsquelle zugeführten Elektronen führen dazu, dass an der hier kalt dargestellten Position die Elektronen aus ihrer Umgebung Wärme aufnehmen, um vom Valenzband ins Leitungsband zu gelangen.

Wie bereits erwähnt, besitzen nahezu alle Elemente und Materialien die Eigenschaft, in Verbindung mit einem anderen Material eine Thermospannung aufzubauen. Die Effizienz, mit der dies geschieht, kann mit der sogenannten Gütezahl ZT beschrieben werden. Diese setzt sich aus drei physikalischen Größen zusammen: der elektrischen Leitfähigkeit (σ), dem Seebeck-Koeffizienten (S) und der thermischen Leitfähigkeit (κ). Aus diesen Größen errechnet sich die Gütezahl nach:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T. \quad (1)$$

Neben der Angabe der Gütezahl ZT wird häufig auch nur der Leistungsfaktor eines thermoelektrischen Materials ($S^2 \cdot \sigma$) angegeben. Dem liegt zugrunde, dass die Messung der

thermischen Leitfähigkeit bei bestimmten Materialgeometrien bzw. -strukturen (Nanoröhren, Nanodrähte oder Dünnschichtsystemen) mitunter sehr schwierig ist.

Wie in Gleichung 1 gezeigt wird, ist die Gütezahl eines thermoelektrischen Materials von drei physikalischen Größen abhängig. Die Schwierigkeit der thermoelektrischen Forschung besteht nun darin, dass diese nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch die thermische Leitfähigkeit zeigen eine Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Ladungsträgerkonzentration. In Abbildung 2-2 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Die genaue Abhängigkeit der einzelnen Größen von der Ladungsträgerkonzentration wird zu einem späteren Zeitpunkt in dem jeweiligen Kapitel behandelt. Allgemein kann jedoch festgehalten werden, dass sich bei den Materialien mit den höchsten ZT -Werten aufgrund der Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration um Halbleiter oder Halbmetalle handelt.

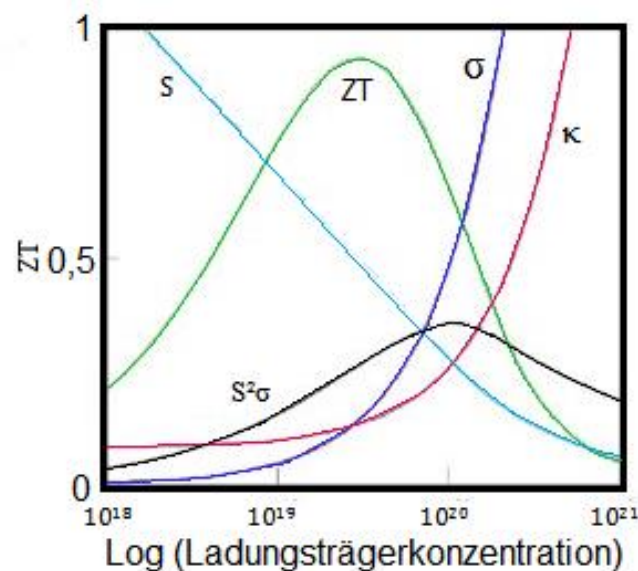


Abbildung 2-2 Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (S), der thermischen Leitfähigkeit (κ), der elektrischen Leitfähigkeit (σ) von der Ladungsträgerkonzentration. Zum besseren Verständnis sind zudem noch der Leistungsfaktor sowie die thermoelektrische Gütezahl ZT aufgeführt. Leicht modifiziert entnommen aus [15].¹⁴

Die genannten Abhängigkeiten der einzelnen Parameter von der Ladungsträgerkonzentration führte lange Zeit zu einer Limitierung des ZT -Wertes auf etwa 1. In den vergangenen Jahren und mit Fortschreiten des Verständnisses von thermoelektrischen Materialien sowie neuer Synthesetechniken wurden neue, effektivere Materialien identifiziert. Einen kleinen Einblick über die neuen, effizienten thermoelektrischen Materialien (Abbildung 2-3) liefert eine Übersicht von *Sootsman, Chung und Kanatzidis* aus dem Jahre 2009.¹⁵

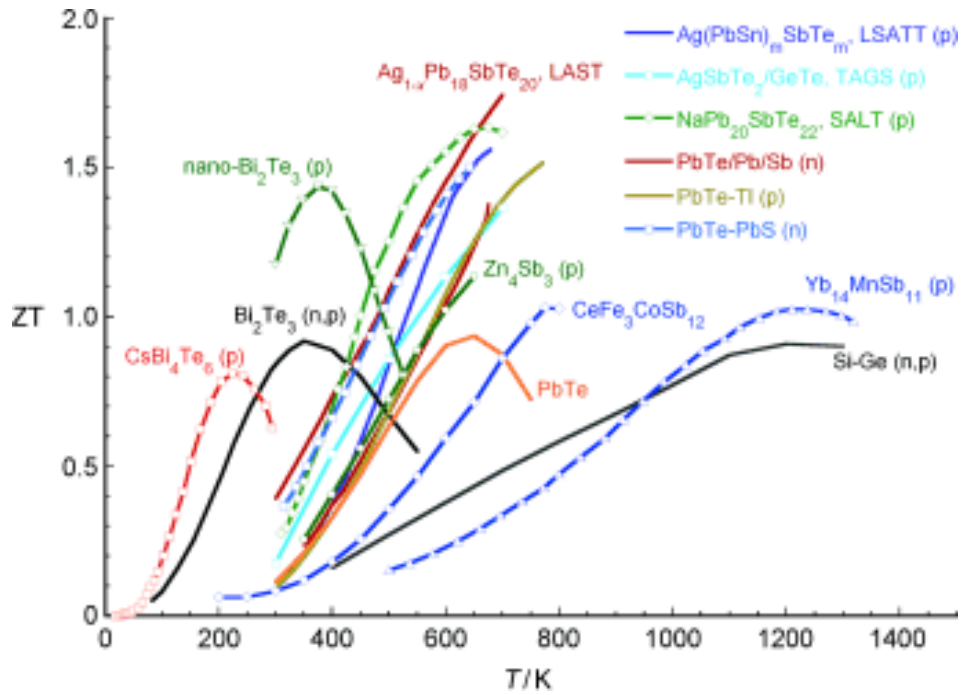


Abbildung 2-3 Neue, effizientere thermoelektrische Materialien.¹⁵

Neben der reinen thermoelektrischen Güte sind die zu erreichenden Wirkungsgrade von thermoelektrischen Modulen von Interesse. Der thermodynamische Wirkungsgrad (η_{TD}) eines thermoelektrischen Generators bestehend aus mindestens einem Halbleiterpaar ergibt sich aus

$$\eta_{TD} = \frac{(\sqrt{T+ZT_{gesamt}} - 1) \cdot \eta_{carnot}}{\sqrt{T+ZT_{gesamt}} + \frac{T_K}{T_W}} \quad (2).$$

$$\frac{T_W}{K} = \text{Temperatur} \frac{\text{Warm}}{\text{Kalt}}$$

ZT_{gesamt} = Gütezahl bei der gemittelten Temperatur des Halbleiterpaars

η_{carnot} = Wirkungsgrad nach Carnot

In Abbildung 2-4 ist die thermodynamische Effizienz eines thermoelektrischen Moduls mit der Temperaturdifferenz über die Schenkelpaare und deren mittleren ZT -Wert gezeigt. Hierbei werden die in Abbildung 2-1 gezeigten Halbleiterelemente jeweils als Schenkel bezeichnet, woraus sich in Summe ein Schenkelpaar ergibt. Das bedeutet für einen thermoelektrischen Generator, dass die Schenkel des Generators thermisch parallel geschaltet sind, während die elektronische Schaltung in Reihe verläuft.

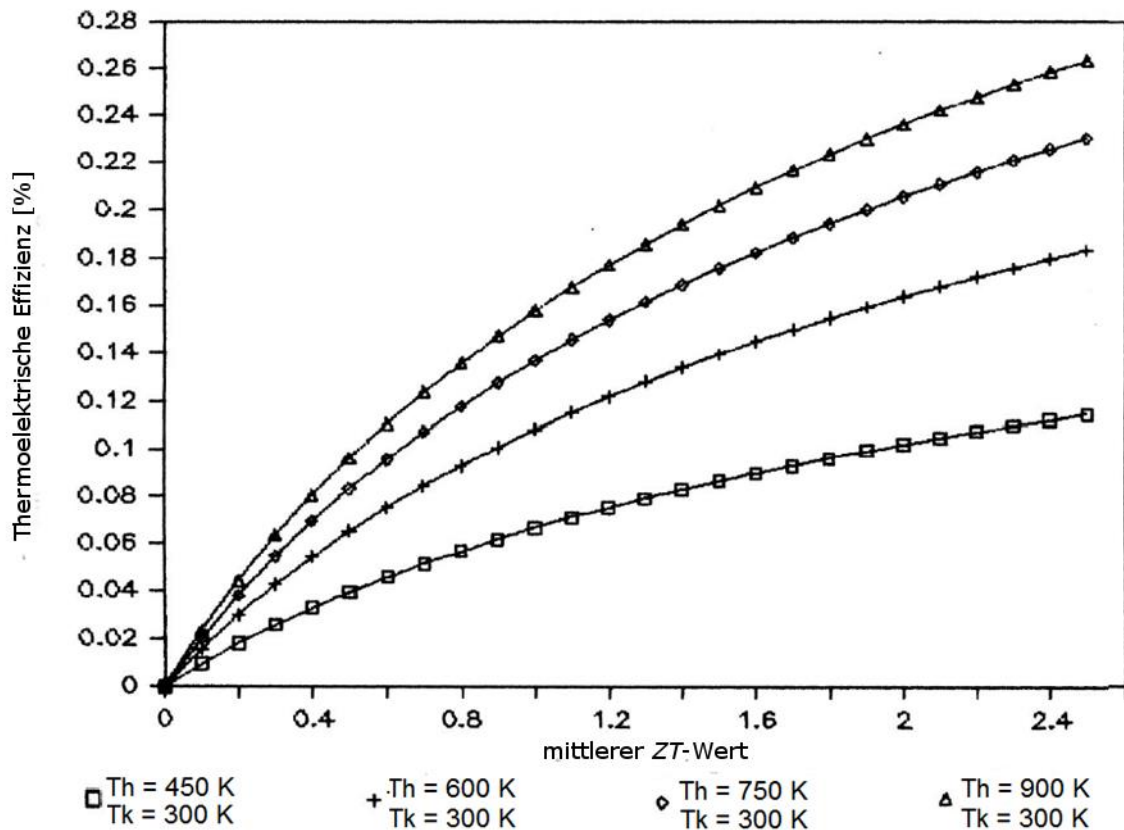


Abbildung 2-4 Änderung der thermodynamischen Effizienz eines TE-Generators mit der Temperaturdifferenz zwischen den heißen und kalten Enden und der Änderung des mittleren ZT-Wertes der Schenkelpaare.¹⁶

2.1 Nanoskalige thermoelektrische Materialien

Die thermoelektrische Forschung galt lange Zeit als ein Forschungsgebiet, das kaum über die Grundlagenforschung hinaus Bedeutung gewinnen könne. Es gab immer wieder Entdeckungen, die die Forschung an thermoelektrischen Systemen anheizten wie beispielsweise die Entdeckung von Halbleitern mit einem Seebeck-Koeffizienten von größer 100 $\mu\text{V/K}$ durch *Telkes* im Jahre 1947 oder auch *Ioffe* mit einem thermoelektrischen Material mit einem ZT-Wert von 1,5 im Jahre 1956.^{17,18} Letztendlich galten thermoelektrische Systeme im Vergleich zu kommerziellen Systemen als wirtschaftlich uninteressant. Zwar erweckte die Ölkrise im Jahre 1974 erneut das Interesse an der Thermoelektrik, jedoch blieb der Erfolg aus und das Interesse verebbte. Im Jahre 1990 gelang es *Hicks und Dresselhaus* dennoch, dieses neu zu entfachen. Basierend auf ihren theoretischen Arbeiten begann die Forschung an nanoskaligen thermoelektrischen Materialien, die im Jahre 2001 in der teils kontrovers diskutierten Veröffentlichung von *Venkatasubramanian et al.* ihren Höhepunkt hatte.¹⁹⁻²¹ Aufgrund der Forschungsergebnisse der letzten 25 Jahre zeigt sich, dass die Zukunft der thermoelektrischen Forschung zunächst in der Hand der nanoskaligen Strukturen liegt, wobei die Techniken des sogenannten „Band Engineering“ sowie die Verwendung von Nano-Inklusionen in

thermoelektrische Materialien vorführende Ergänzungen zu der bestehenden Nanostrukturierung der Materialien liefern.²²⁻²⁴

3 Pyrit (FeS₂) als thermoelektrisches Material

Bei dem in dieser Dissertation synthetisierten Halbleiter Eisendisulfid (FeS₂) handelt es sich um β -FeS₂ oder auch Pyrit. Markasit (α -FeS₂) ist bei Standardbedingungen nur vergleichsweise kurze Zeit stabil und wurde daher als mögliches thermoelektrisches Material nicht berücksichtigt.

Von allen weltweit existierenden Übergangsmetallsulfiden gehört die Gruppe der Eisensulfide zu den stabilsten Verbindungen. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten β -Eisendisulfid (Pyrit, FeS₂), gibt es viele weitere stabile Eisensulfide, auf die jedoch nur beiläufig eingegangen werden soll. In Tabelle 1 sind die wichtigsten in der Natur vorkommenden Eisensulfide kurz zusammengefasst. Lediglich auf die kristallographischen Unterschiede der Minerale Pyrit und Markasit wird aufgrund der Ähnlichkeit zueinander kurz eingegangen.

Tabelle 1 Übersicht über die Zusammensetzungen und Strukturen der wichtigsten natürlich vorkommenden Eisensulfide.

Phase	Zusammensetzung	Raumgruppe	Mineralienname
FeS	Fe _{1,07} S bis FeS (häufig mit Nickel oder Kobalt)	<i>P4/nmm</i>	Mackinawit
	FeS	<i>P6₃/mmc</i>	Troilit
	Fe _{0,8} S bis FeS	<i>P6₃/mmc</i>	Pyrrhotit
FeS ₂	FeS ₂	<i>Pnnm</i>	Markasit
	FeS ₂	<i>Pa$\bar{3}$</i>	<u>Pyrit</u>
Fe ₃ S ₄	Fe ₃ S ₄	<i>Fd3m</i>	Greigit

3.1 Kristallographische Unterschiede von α -FeS₂ (Markasit) und β -FeS₂ (Pyrit)

Pyrit und Markasit bilden metallisch glänzende, opake Kristalle mit einer kupfernen bis goldgelben Farbe. Die Farbe der Pyrit- bzw. Markasit-Kristalle ist interessant, da diese im Laufe der Geschichte relativ häufig für betrügerische Handlungen verwendet wurden. Dies brachte Pyrit den Beinamen „Narrengold“ ein. Der eigentliche Name Pyrit leitet sich aus dem griechischen Pyr für Feuer ab. Dies rührt daher, dass ein Funkenflug beim Anschlagen des Kristalls zu sehen ist. Pyrit gehört zu den weltweit mit Abstand am weitesten verbreiteten Sulfiden und ist in nahezu fast jeder geologischen Struktur zu finden. Im Braunkohletagebau kann FeS₂ zu Schwelbränden führen, da die Oxidation an Luft zu einer beträchtlichen Wärmeentwicklung ($T > 100$ °C) führen kann. Dieses Verhalten führte dazu, dass Eisendisulfid als Gefahrstoff insbesondere für brennbare und explosionsempfindliche Stoffe gilt.²⁵

Neben Pyrit, der kubischen Variante des Eisendisulfids (Raumgruppe $Pa\bar{3}$ / Abbildung 3-1a), existiert auch noch eine orthorhombische (Raumgruppe $Pnnm$ / Abbildung 3-1b) Variante mit der allgemeinen Bezeichnung Markasit oder α -FeS₂. Markasit besitzt eine geringere Stabilität an Luft und eine geringere Dichte als Pyrit. Die geringere Stabilität zeigt sich z.B. in einer geringeren thermischen Stabilität oder auch Druckstabilität, wobei ein erhöhter Druck zu einer Phasentransformation von Markasit zu Pyrit führen kann.^{12,26–28}

Eine Besonderheit der Pyrit- und Markasit-Kristallstruktur ist, dass der in dem Kristall vorkommende Schwefel nicht als einzelnes Atom vorliegt, sondern in Form eines kovalent gebundenen Schwefel-Dimers auch als S₂-Hantel bezeichnet. Jedes Schwefelatom ist annähernd tetraedrisch von Eisenatomen und dem Hantelpartner umgeben. Die Eisenatome im formalen Oxidationszustand +II bilden das kubisch flächenzentrierte Gitter und sind oktaedrisch von Schwefelatomen im formalen Oxidationszustand -I umgeben. Die berechneten Oxidationszahlen für Eisen und Schwefel liegen im Pyrit-Kristall durch Einbeziehung von kovalenten und ionischen Wechselwirkungen jedoch wesentlich niedriger (Eisen $\sim 2/3$, bei Schwefel etwa $\sim -1/3$).²⁷ Eine veränderte Ausrichtung der S₂-Dimere im Markasit, führt zu der zu beobachtenden Transformation der kubischen Elementarzelle des Pyrits in die orthorhombische Kristallstruktur der Raumgruppe $Pnnm$ (#58). Der Grund für die veränderte Position der S₂-Dimere ist in dem unterschiedlichen Bindungsverhalten der beteiligten Atome zu finden. Im Pyrit weisen die S-S Bindungen einen höheren kovalenten Bindungsanteil auf und eine damit einhergehende Verkürzung der S-S Bindung. Hierdurch wird die Fe-S Bindung geschwächt, was wiederum zu einer Verlängerung der Fe-S Bindung führt.²⁷ In Tabelle 2 sind die Bindungslängen der Fe-S Bindung wie auch die S-S Bindungslängen aufgelistet. Zum Vergleich der kovalenten Bindungsanteile wurde zudem die Bindungslänge der S-S Bindung im S₈-Molekül angegeben.²⁹

Tabelle 2 Vergleich der Bindungslängen in Pyrit und Marksit. Zum Vergleich sind die Schwefel-Schwefel Bindungslängen in elementarem Schwefel mit aufgeführt.

Bindung	Pyrit ²⁷	Markasit ²⁷		Schwefel (S ₈) ²⁹
d (Fe-S) Å	2,263	2,252	2,240	
d (S-S) Å	2,160	2,215		2,043

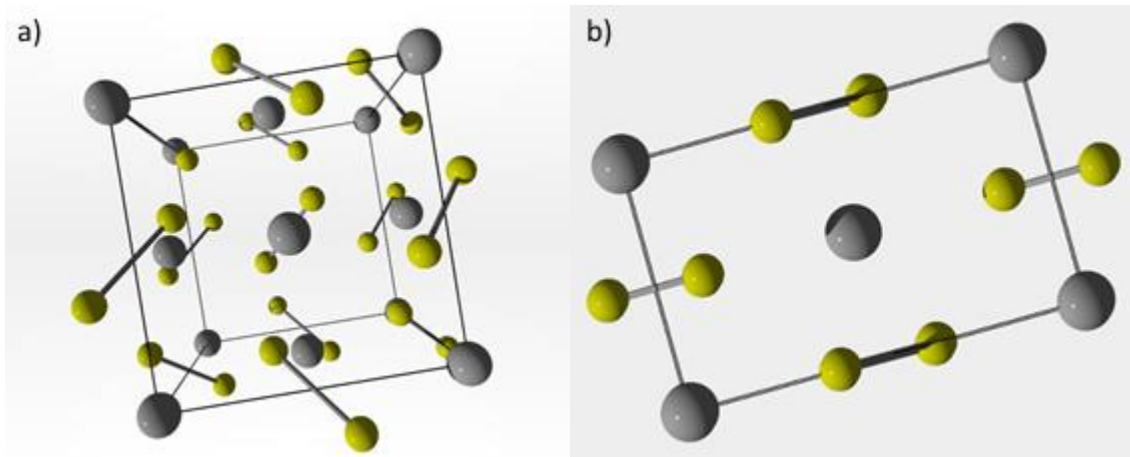


Abbildung 3-1 a) Pyrit mit Blick entlang der x-Achse; Eisenatome in hellgrau und Schwefelatome in gelb. b) Markasit mit Blick entlang der x-Achse; Eisenatome in hellgrau und Schwefelatome in gelb.

In Abbildung 3-2a/b wurden die Netzebenen entlang der (100)-Ebene bei Pyrit und Markasit eingezeichnet, um die Ausrichtungsänderung der S₂-Dimere innerhalb der Kristallstruktur zu veranschaulichen.

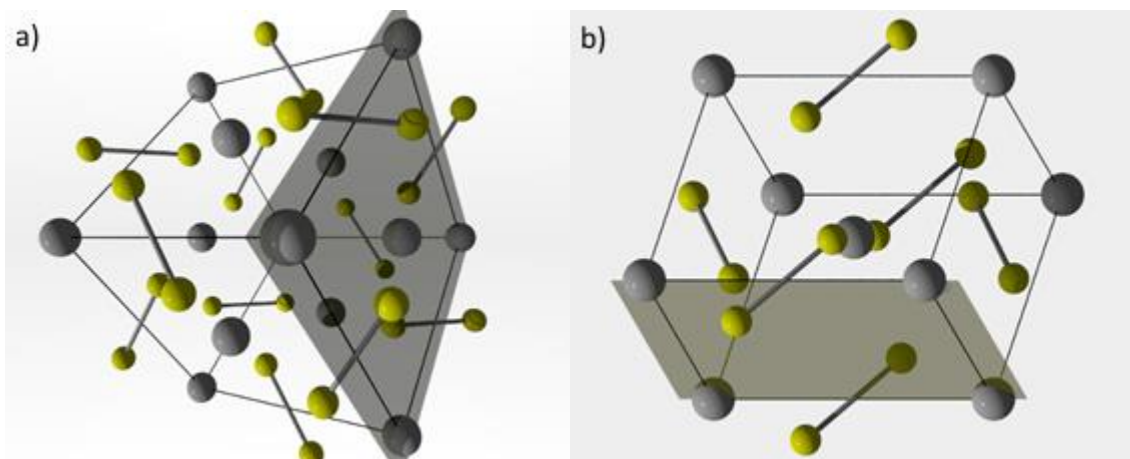
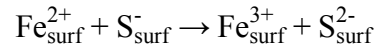


Abbildung 3-2 a) Elementarzelle von Pyrit mit eingezeichneter Netzebene entlang (100). b) Elementarzelle von Markasit mit eingezeichneter Netzebene entlang (100).

Eine Besonderheit der Kristallstruktur, insbesondere in Hinsicht auf die Materialeigenschaften, sind die bereits erwähnten Schwefelanteln. Kommt es zur Spaltung eines Pyrit-Kristalls, so ist die Spaltung durch die Schwefelanteln zu beobachten. Der Grund hierfür ist eine relativ schwache S-S Bindung, welche noch unterhalb der Bindungsstärke einer Fe-S Bindung liegt.^{30,31} In Abbildung 3-3 ist der auf Schwefel bezogene Teilbereich einer Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopischen Messung (XPS) eines frisch gespaltenen Pyrit-Kristalls unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) gezeigt. Aufgrund der in dieser Arbeit gewählten Synthesemethode kommt es durch den hohen Energieeintrag der Kugelmühle

in das System zu einer hohen Anzahl an Oberflächendefekten, ausgelöst durch die Brechung von S-S Hanteln an der Oberfläche des Pyrit Kristalls.³² Die Energie der Photonen wurde über einen Bereich von 245 - 450 eV variiert und zeigt das Vorhandensein einer hochreaktiven S²⁻ - Spezies, welche aus einer verknüpften Oxidation der Oberflächen-Eisenatome nach



resultiert.

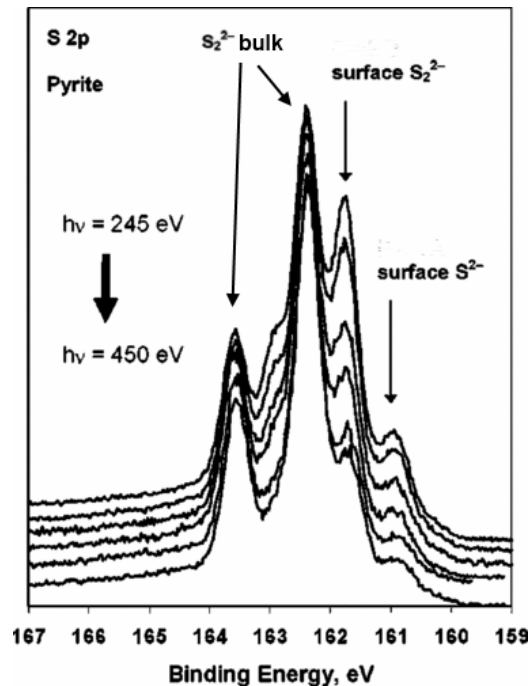


Abbildung 3-3 SR-XPS-Aufnahme eines S2p Spektrums einer frisch gespaltenen Pyrit-Oberfläche. Modifiziert übernommen aus „Ab initio and x-ray photoemission spectroscopy study of the bulk and surface electronic structure of pyrite (100) with implications for reactivity”.³¹

3.2 Elektronische Eigenschaften von Pyrit

Bei Pyrit handelt es sich um einen low-spin Halbleiter, der entsprechend dem Eisen-Schwefel-Verhältnis als *n*- oder *p*-Halbleiter vorliegen kann. Hierbei führt ein Defizit an Schwefel meist zu einem *n*-Halbleiter und ein Eisendefizit meist zu einem *p*-Halbleiter. Die halbleitenden Eigenschaften hängen im Wesentlichen von der Zusammensetzung, dem Vorhandensein von Defekten bzw. Fremdatomen und der thermischen Anregung ab.³³ Das Valenzband (*t*_{2g}) in Pyrit wird von den vollbesetzten Fe3d- und S3p-Orbitalen und das zugehörige Leitungsband (*e*_g) durch die antibindenden dz² und dx²-y² Orbitale der Eisenatome (Fe3d; *e*_g^{*}) sowie die hybridisierten antibindenden S3p-Orbitalen aufgespannt.³⁴⁻³⁷ In Abbildung 3-4 ist die von *Lehner et al.* berechnete Bandstruktur von Pyrit aufgezeigt.³⁸

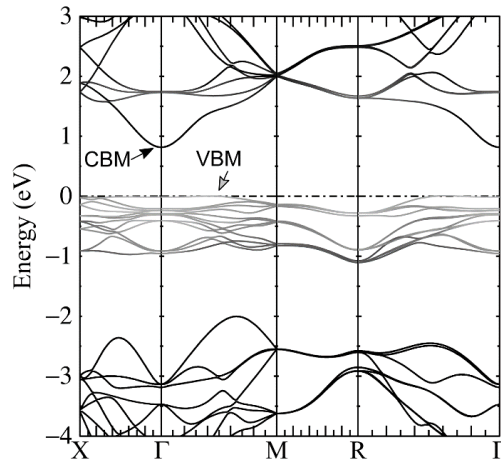


Abbildung 3-4 Von Lehner et al. berechnete Pyrit-Bandstruktur unter Annahme der QSGW Näherung.³⁸

Die Größe der Bandlücke des nicht synthetisch dargestellten Pyrits ist aufgrund des relativ großen Zusammensetzungsspektrums und der Abhängigkeit der Bandlücke vom Gitterparameter a nicht eindeutig bestimmbar.³⁹ In Tabelle 3 sind einige Literaturwerte für Bandlücken, elektrische Leitfähigkeiten und deren Synthese aufgeführt. Die verschiedenen Synthesemethoden und damit einhergehende Differenzen in der Zusammensetzung und Defektkonzentration führen zu einer relativ großen Streuung bezüglich der Größe der indirekten Bandlücke. Die Konzentration der Defekte in der Pyrit-Struktur wurde hierbei in den Bereich von einigen Prozenten eingeordnet und liegt damit im sehr hohen Defektkonzentrationsbereich von $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.^{35,40-42} In Abbildungen 3-7 und 3-8 sind DFT (Dichtefunktionaltheorie) und DFT+U berechnete Lagen von Defekten innerhalb der Bandstruktur von Pyrit gezeigt.

Tabelle 3 Die elektrische Leitfähigkeit und Bandlücke von Pyrit in einigen ausgewählten Veröffentlichungen.

Bandlücke (eV)	Elektrische Leitfähigkeit (Scm^{-1})	Halbleiter - Typ	Syntheseart	Literaturquelle
0,85	1,2 - 2,1	p-Typ	Chemical bath deposition	43
0,95	?	?	Ligand unterstützte Hydrothermal Synthese	44
0,82	6,25	p-Typ	Spray Pyrolyse	45
1,34	0,01	p-Typ	Elektrodeposition	46
1,2 - 1,4	0,004 – 0,01	n-Typ	Elektrophoretische Abscheidung	47
0,93	?	p-Typ	Nanokristalline Abscheidung	48
0,87	1	p-Typ	Molekulare Abscheidung	49
1,19	22	?	Ab initio Berechnungen	12

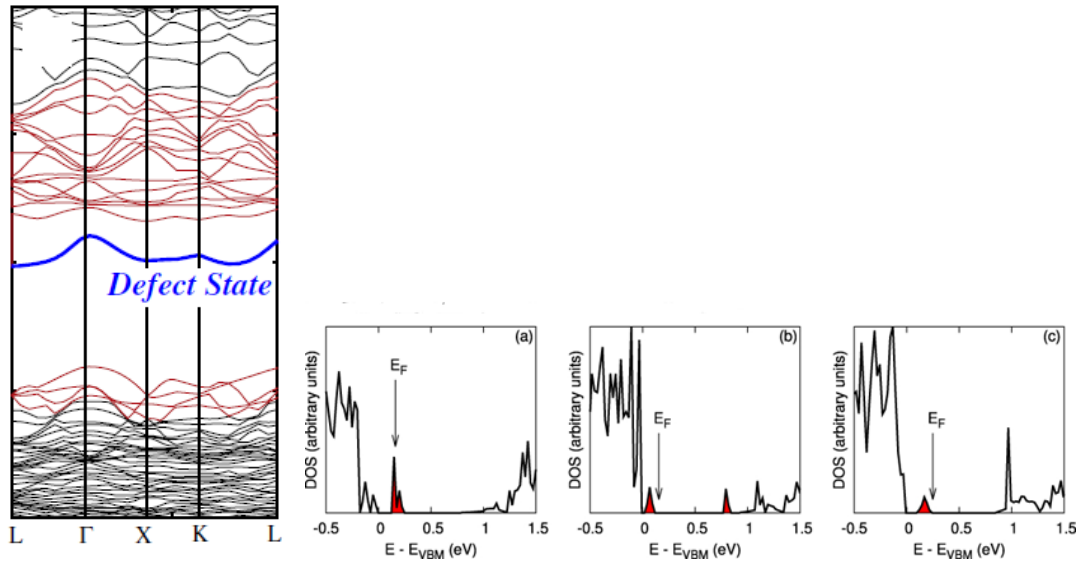


Abbildung 3-5(links) DFT berechnete Lage einer einzelnen Schwefelleerstelle in der obersten Lage einer (100) Kristalloberfläche.⁵⁰

Abbildung 3-6 (rechts) DFT+U berechnete DOS (density of states) Lage von Defekten (rot) innerhalb der Bandlücke von Pyrit. a) Einer Eisen-Fehlstelle, b) einer Schwefel-Fehlstelle, c) Einer S₂-Dimer- Fehlstelle.⁵¹

In den letzten Jahrzehnten wurde in Übereinstimmung mit diversen photoelektrochemischen, elektronischen und optischen Messmethoden eine Bandlücke von $\sim 0,95$ eV allgemein anerkannt.^{52–55} Ältere wie auch aktuelle Untersuchungen geben jedoch Grund zur Annahme, dass die tatsächliche Bandlücke von Pyrit wesentlich niedriger liegen könnte.^{56–58}

Beispielsweise zeigen Messungen von *Büker et al.* und *Ennaoui et al.* auf, dass synthetische Dünnschichtsysteme aus Pyrit eine sehr niedrige Leerlaufspannung von etwa 0,01 bis 0,2 V liefern.^{59,60} Ausgehend von diesen Hinweisen konnte durch Messungen mittels Atom-Emission-Spektroskopie, hochauflösender Röntgendiffraktometrie, elektrischer Leitfähigkeit und DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass die stöchiometrische Zusammensetzung und der Anteil an Oberflächendefekten, insbesondere bei Nanopartikeln, einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften haben (siehe Abbildung 3-9).^{35,41,58,61,62}

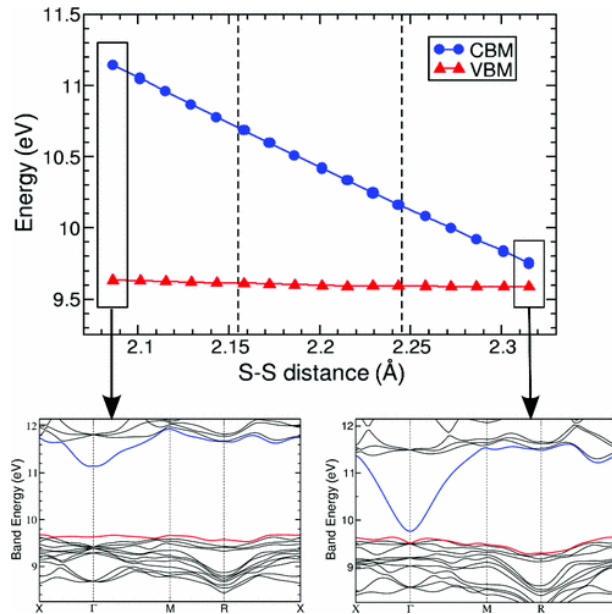


Abbildung 3-7 DFT Bandstruktur von Pyrit unter Annahme einer GGA (generalized gradient approximation) und Austausch-Korrelation nach *Perdew, Burke und Ernzerhof*.⁶³ Abhängigkeit der Bandstruktur vom Bindungsabstand der Schwefel-Schwefel Bindung bei Raumtemperatur (300 K). Links gezeigt ist ein um 5% verkürzter S-S Bindungsabstand, rechts ein um 5% verlängerter S-S Bindungsabstand.⁵⁸

Der Einfluss von Defekten auf die elektrische Leitfähigkeit konnte bereits anhand zuvor durchgeführter Messungen gezeigt werden, da sich beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit von Pyrit-Nanopartikeln mit der Größe der Partikel ändert. Hierbei führte die Verringerung der Partikelgröße sowohl zu einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration als auch zu einer Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit. Dieses steht mit den oben genannten Einflussgrößen auf die Bandstruktur in gutem Einklang.⁶⁴

Die hohe Empfindlichkeit der Bandlücke hängt von der Zusammensetzung, der Defektkonzentration und der eventuellen Dotanten-Konzentration ab und zeigt sich auch in den Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit von Pyrit. In der Literatur wurden elektrische Leitfähigkeiten von $0,02 - 562 \text{ Sm}^{-1}$ bei Raumtemperatur publiziert.⁶⁵ Die beobachteten elektrischen Leitfähigkeiten waren zudem vom Ladungsträgertyp abhängig. *p*-Typ Pyrite zeigten eine insgesamt geringere elektrische Leitfähigkeit als die *n*-Typ Pyrite. Ausschlaggebend für die höhere elektrische Leitfähigkeit der *n*-Typ Pyrite ist die geringere effektive Masse der Elektronen im Leitungsband und die damit einhergehende höhere Ladungsträgerbeweglichkeit.⁶⁵

4 Analytische Charakterisierung der Pulver und Presslinge

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die röntgenographische Untersuchung der Pulver erfolgte mit einem *X'pert-Pro-Pulverdiffraktometer* der Firma *PANalytical* in Reflektionsgeometrie (Cu K α -Strahlung mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Die Generatorspannung betrug 40 kV bei einer Stromstärke von 40 mA. Die Messung erfolgte in der Debye-Scherrer-Geometrie über einen Messbereich von $20 - 70^\circ 2\theta$ mit einer Differenzblende von 1° . Die bestrahlte Fläche betrug 7 mm bei einer Blendengröße von 4° . Die Scan-Zeit und Schrittweite wurde im Verlauf optimiert und von 110 s bei einer Schrittweite von $0,008^\circ 2\theta$ zu 400 s bei einer Schrittbreite von $0,033^\circ 2\theta$ abgeändert. Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mit der von *PANalytical* zur Verfügung gestellten Software *Highscore Plus Vision 3.0e*. Als Fehler des Gitterparameters a wurde der jeweils höchste Fehler der Rietveld-Verfeinerung für alle Werte übernommen.

Um die Kristallitgröße der synthetisierten Pulver möglichst exakt bestimmen zu können, wurde auf die Verwendung der Scherrer-Gleichung verzichtet. Ein Grund hierfür ist die problematische Abhängigkeit der Scherrer-Konstante K von der Halbwertsbreite der Partikel, da diese eine starke Abhängigkeit von der Kristallit-Größenverteilung aufweist.^{66–69} Stattdessen wurde zur Bestimmung der Kristallit-Größe sowie der Kristallit-Verspannung eine Auftragung nach Williamson-Hall durchgeführt.

Diese beruht auf der Arbeit von *G.K. Williamson und W.H. Hall*,⁷⁰ die annahmen, dass die verbreiterten Reflexprofile sowohl auf die Kristallitgröße (d_{eff}) als auch auf eine Kristallit-Verspannung (ϵ_{mikro}) zurückzuführen sind und zudem die Form einer Lorentz-Funktion aufweisen. Ausgehend hiervon ergibt sich unter Angabe der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung (λ), des Winkels (θ) im Bogenmaß sowie der integralen Reflexbreite ($\beta_{integral}$) und dem Scherrerfaktor (K_S) eine lineare Beziehung in Form von

$$\frac{\beta_{integral} \cos \theta}{\lambda} = \frac{K_S}{d_{eff}} + \frac{4\epsilon_{mikro} \sin \theta}{\lambda}. \quad (3)^{71}$$

Über die Auftragung von $\frac{\beta_{integral} \cos \theta}{\lambda}$ gegen $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ oder auch $\beta_{integral} \cdot \cos \theta$ gegen $\sin \theta$ lässt sich die effektive Kristallitgröße sowie die Kristallit-Spannung bestimmen.

Um möglichst gute Reflexparameter sowie Kristallitgrößen und Kristallit-Verspannungen zu erhalten, wurde ein Pawley-Fit des gesamten Röntgendiffraktogramms durchgeführt. Dieser wurde ausgewählt, da die exakten Kristallstrukturdaten hierbei nicht vorliegen müssen. Die Verfeinerung der Reflexe erfolgt anhand der Zellparameter sowie der Raumgruppenzugehörigkeit. Auch wird jeder einzelne Reflex separat verfeinert und somit die Genauigkeit erhöht.⁷²

4.2 Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Charakterisierung

Bei dem verwendeten Transmissionselektronenmikroskop handelte es sich um ein *Philips CM30 ((S)TEM)* mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und einer LaB₆-Elektrode. Hierzu wurde eine Pulverprobe in Ethanol mit Hilfe von Ultraschall dispergiert, ein Tropfen auf ein Kupfergrid gegeben und dieses nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in das TEM eingeschleust. Energiedispersive Röntgenspektren (EDX) wurden mit Hilfe eines *EDAX-PV 9900-Detektors* des Unternehmens *Röntgenanalytik Messtechnik GmbH* aufgenommen. Infolge wird für die Beschreibung dieser Charakterisierungsform das Kürzel TEM beziehungsweise im Falle der Hochauflösenden Untersuchung HR-TEM verwendet.

4.3 Thermogravimetrische Bestimmung

Um die maximale Temperatur für die thermoelektrischen Messungen besser einschätzen zu können, wurden Pyrit-Nanopartikel in der Kugelmühle synthetisiert, unter Schwefelatmosphäre getempert und in einer *STA 409 PC* der Firma *Netzsch* unter Luft vermessen.

4.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Um genauere Informationen bezüglich der Zusammensetzung der Oberfläche der synthetisierten Nanopartikel zu erhalten, wurde eine Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)-Messung durchgeführt. Diese erfolgte mit einer *Physical Electronics 5000 Versaprobe* mit einer Aluminiumanode (1486.6 eV) im High Power Modus, einer Brennpunktgröße von 120 µm und einer Durchgangsenergie von 46.95 eV. Das Fitting der Messung erfolgte über eine Shirley-Hintergrundbestimmung in Verbindung mit einem 100% Gauss-Fit. Die Peak-Halbwertesbreite (*FWHM*) und das Intensitätsverhältnis wurden auf 1:2 für S2p^{1/2} zu S2p^{3/2} fixiert. Die Messungen wurden zudem auf Energie des C1s Peaks (284.8 eV) aufladungskorrigiert bzw. bei schlechten C1s-Signalen erfolgte die Korrektur auf den S2p-Peak bei 162,37 eV.

4.5 Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde eine *XFA 500* der Firma *Linseis* verwendet. Diese nutzt das sogenannte Laser-Flash-Verfahren, bei dem ein Laserblitz, bzw. im Falle der *XFA 500* der Blitz einer Xenonlampe dazu verwendet wird, einen Temperaturgradienten auf der Unterseite der Probe zu induzieren. Mittels eines Infrarotdetektors wurde anschließend die Zeit bestimmt, welche die induzierte Wärme benötigte, um auf der Oberfläche des Presslings detektiert werden zu können. Der schematische Aufbau der *XFA 500* ist in Abbildung 4-1 gezeigt.

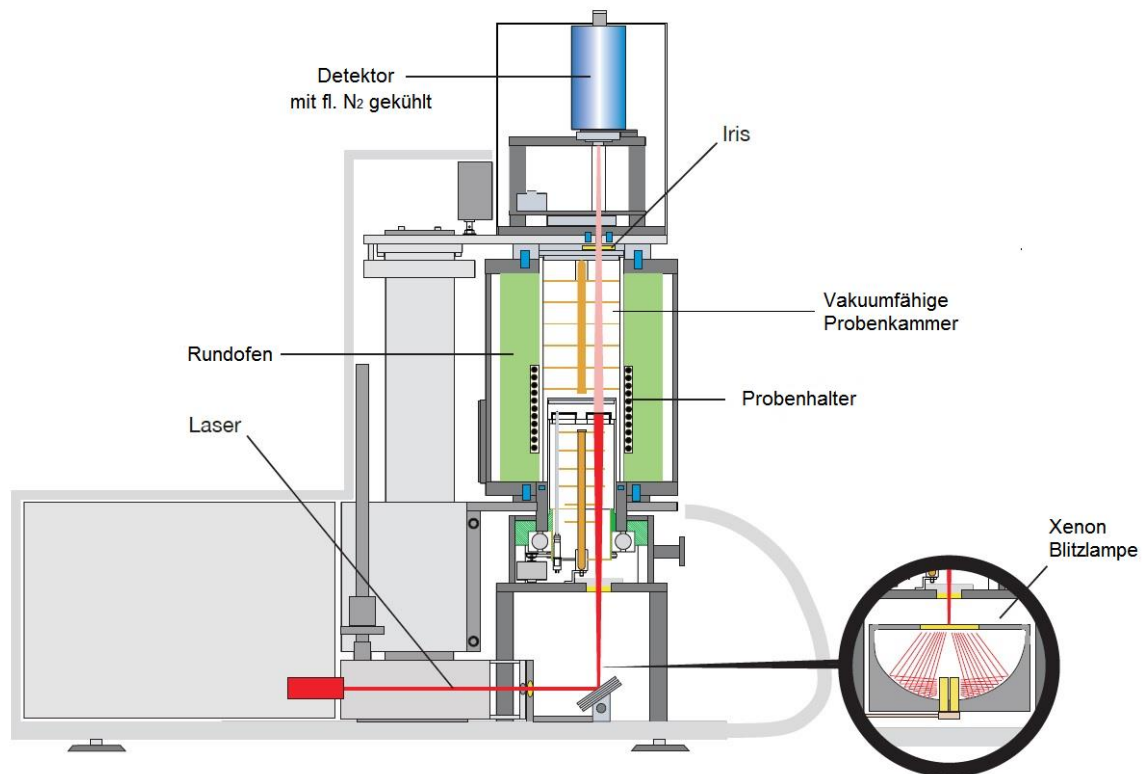


Abbildung 4-1 Schematischer Aufbau einer XFA 500 der Firma Linseis. Der dargestellte Laser findet nur in dem Model LFA XXX Anwendung und ist nur aus Gründen der Vollständigkeit aufgeführt. Im Model XFA 500 wurde der Laser gegen eine Xenon-Flash-Lampe ersetzt. Mit freundlicher Genehmigung der Firma Linseis, Selb, Deutschland.⁷³

Die thermische Diffusivität (α) ergibt sich aus der Probendicke (l) sowie der Zeit nach 50% des Temperaturanstieges ($t_{0,5}$) über

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{l^2}{t_{0,5}} \quad (4)$$

wobei die Berechnung der thermischen Diffusivität geräteintern erfolgte.

Aus der Thermodiffusivität ließ sich unter Verwendung der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck (c_p) sowie der Dichte der Probe (ρ) die Wärmeleitfähigkeit (κ) nach

$$\kappa = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad (5)$$

berechnen.

Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit aller synthetisierten Presslinge erfolgte in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 330 °C in Schritten von 50 °C. An jedem Messpunkt wurden je fünf Messungen durchgeführt und diese anschließend gemittelt. Nach

Herstellerangaben weisen alle Messungen der thermischen Diffusivität mit der *XFA 500* eine Messunsicherheit von etwa 10% auf. Die zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit benötigte spezifische Wärmekapazität wurde aus der Arbeit von *F. Grønvold* entnommen.⁷⁴ Im Falle des dotierten Pyrits konnten *Wang et al.*, *Abramova et al.* und *Waples et al.* zeigen, dass die spezifische Wärmekapazität von Pyrit durch Dotierungen nur geringfügig beeinflusst wird.^{75–77} Aufgrund dessen wurde der Beitrag des Dotanten zur Wärmekapazität vernachlässigt. Die Bestimmung der Dichte der Presslinge erfolgte mit Hilfe eines Pyknometers gegen Wasser. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers wurde der Arbeit von *P.H. Bigg* entnommen.⁷⁸ Der abgeschätzte Messfehler der Dichtebestimmung liegt bei etwa 5%.

Die Dichte der Presslinge ($\rho_{\text{Pressling}}$) berechnete sich hierbei über die Masse des Presslings ($m_{\text{Pressling}}$), dem Tara des Pyknometers (m_{Tara}), der Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers (m_{Wasser}), der Gesamtmasse des Pyknometers mit Probe und Wasser (m_{gesamt}) sowie der Dichte des Wassers (ρ_{Wasser})

$$\rho_{\text{Pressling}} = \frac{m_{\text{Pressling}} - m_{\text{Tara}}}{(m_{\text{Wasser}} - m_{\text{Tara}}) - (m_{\text{gesamt}} - m_{\text{Pressling}})} \cdot \rho_{\text{Wasser}}. \quad (6)$$

4.6 Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der Presslinge

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten erfolgten simultan mittels einer *LSR 3* der Firma *Linseis*.⁷³ Hierzu mussten die Presslinge mit Hilfe einer Diamantsäge in Quader geschnitten und in die Apparatur eingespannt werden. In Abbildung 4-2 ist ein zur Messung in der *LSR 3* präparierter Pressling zu sehen.



Abbildung 4-2 Ein zum Quader zurecht geschnittener Pressling zur Messung in der *LSR 3*.

Der Messkopf der verwendeten *LSR 3*-Apparatur ist in Abbildung 4-3 gezeigt. Um die Messgenauigkeiten zu erhöhen, wurden die Standard Typ S Thermoelemente gegen Typ K Thermoelemente getauscht, da diese eine geringere Reaktivität gegenüber Chalcogeniden aufweisen.

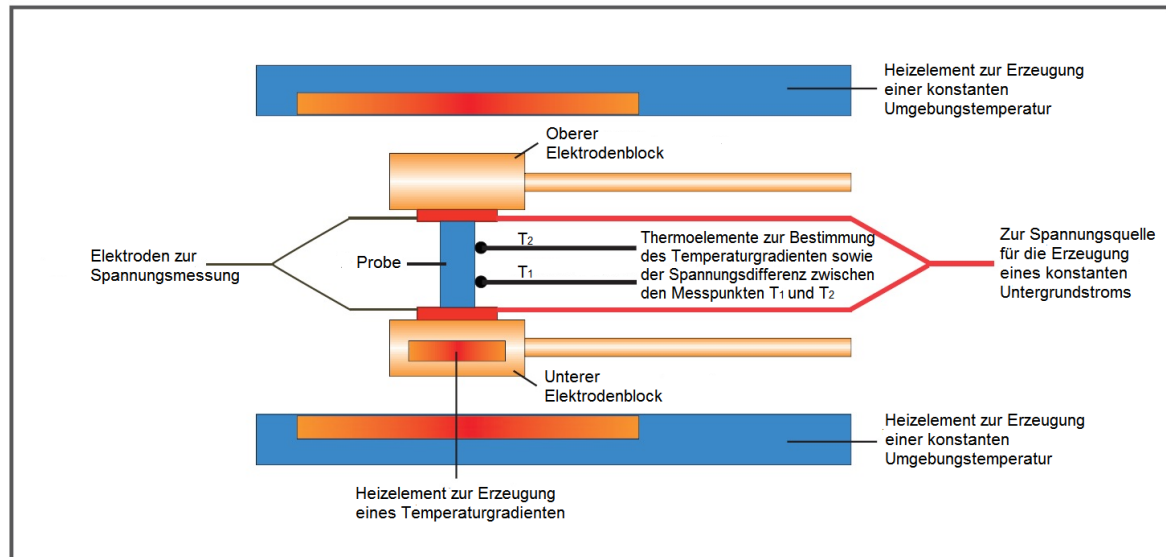


Abbildung 4-3 Messkopf der LSR 3 der Firma Linseis. Mit freundlicher Genehmigung der Firma Linseis, Selb, Germany.⁷³

Die Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und unteren Elektrodenblock betrug 50 °C. Dies führte bei einem Abstand von 5 mm zwischen den Thermoelementen T₁ und T₂ zu einer absoluten Temperaturdifferenz von etwa 6 °C. Für die Messung wurde die Probenkammer zweimal evakuiert und mit Helium gespült. Die Messung erfolgte mit einem leichten Überdruck an Helium in der Messkammer von 1,075 bar, um einen guten Wärmetransfer von der Kammerheizung zur Probe zu gewährleisten.

Die simultane Messung der elektrischen Leitfähigkeit sowie des Seebeck-Koeffizienten erfolgte zwischen 30 – 330 °C in Schritten von 50 °C. Die Messungen erfolgten größtenteils im Heizmodus. Teilweise wurden cyclische Messungen durchgeführt, um eventuelle Inhomogenitäten identifizieren zu können. An jedem Messpunkt wurden je fünf Messungen durchgeführt und diese anschließend gemittelt. Alle Messungen mit der LSR 3 weisen nach Herstellerangaben eine Messunsicherheit von 10% auf.

Für die Berechnung des *ZT*-Wertes ergibt sich aus der Summe aller möglichen Messunsicherheiten ein Fehler von bis zu 40%.

5 Die elektrische Leitfähigkeit

Für kristalline Systeme mit einer Translationssymmetrie ist aufgrund des Bloch-Theorems die prinzipielle Form der Wellenfunktion bekannt und eine elektronische Bandstruktur kann damit berechnet werden. Bloch-Funktionen zur Berechnung der Bandstruktur lassen sich beispielsweise aus Atomorbitalen generieren. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass über die Linearkombination von N Atomorbitalen (LCAO, engl. linear combination of atomic orbitals) und Anwendung der Hückel-Säkulationsdeterminante die einzelnen s-, p- oder d-Atomorbitale so in Wechselwirkung miteinander stehen, dass die daraus resultierenden Energiedifferenzen zwischen den einzelnen s-Orbitalen, p-Orbitalen oder d-Orbitalen sehr klein werden und die Orbitalenergien in einem „Energieband“ endlicher Breite zusammen liegen. Die von den einzelnen Atomen aufgespannten Orbitalbänder können je nach Art der kombinierten Energiebänder auf unterschiedlichen Energieniveaus liegen. Formal werden diese als Valenzband oder Leitungsband bezeichnet. Das höchst besetzte Energieniveau, welches mit Elektronen bei $T = 0$ K besiedelt ist, wird hierbei als Fermi-Niveau bezeichnet.

Da es sich bei einem Festkörper jedoch um eine Linearkombination aus vielen Atomen (siehe Abbildung 5-1) handelt, bedeutet dies, dass durchaus unbesetzte Orbitale in direkter Nachbarschaft zum Fermi-Niveau existieren.

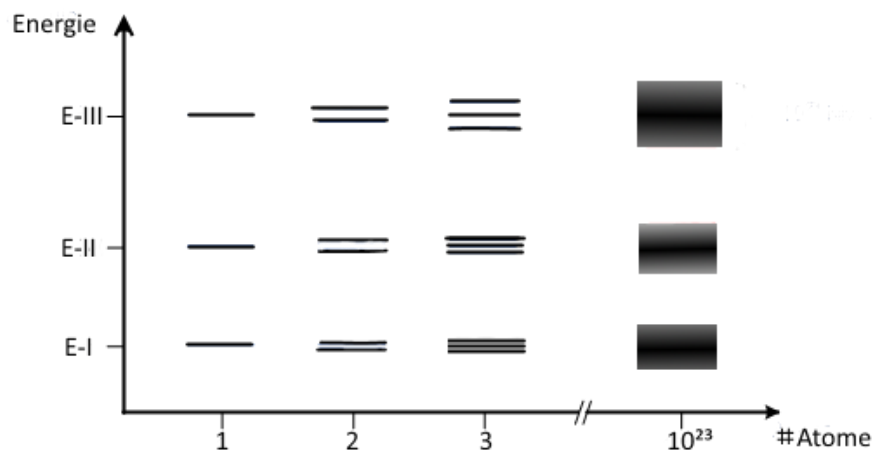


Abbildung 5-1 Schematischer Aufbau einer Bandstruktur durch Linearkombination der einzelnen Energieniveaus der beteiligten Atome.

Damit können die Elektronen innerhalb des Fermi-Niveaus nahezu ohne vermehrten Energieaufwand in ein unbesetztes Orbital angeregt werden und verfügen so über eine hohe Beweglichkeit. In Abbildung 5-2 sind schematisch die Bandstrukturen unterschiedlicher Materialien gezeigt. Das Fermi-Niveau befindet sich bei allen Materialien in etwa zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Bei metallischen Leitern überlappen Valenz- und Leitungsband, sodass sich immer Elektronen im Leitungsband befinden.

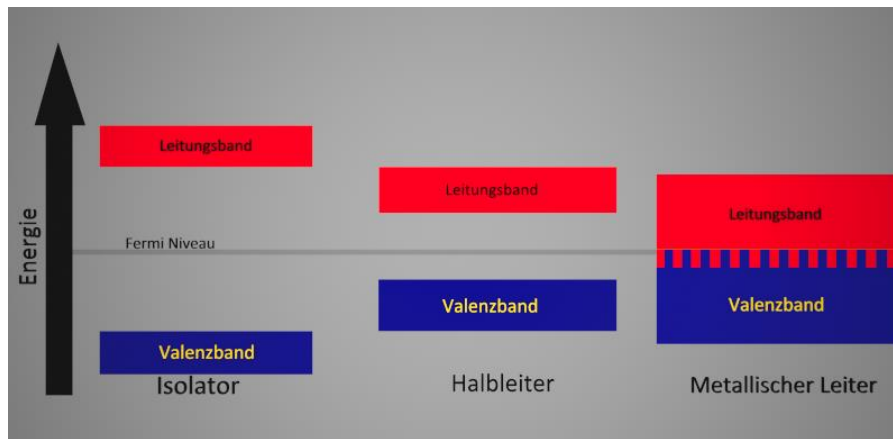


Abbildung 5-2 Schema der Bandstrukturen eines Isolators, Halbleiters und metallischen Leiters.

Wird der Transfer eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital genauer betrachtet, so liegt die Folgerung nahe, dass für jedes Elektron, das in ein höheres Band angeregt wird, die Position des Elektrons im zuvor besetzten Band leer bleibt. Das gebildete Elektronenloch trägt nun, ähnlich wie das zuvor beschriebene Elektron zum elektrischen Transport bei. Die Abhängigkeit der effektiven Masse eines Ladungsträgers von der Bandkrümmung bzw. der Energie des Bandes führt häufig zu einer unterschiedlichen effektiven Masse von Elektronen und Löchern und damit zu einer unterschiedlichen Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu_{n/p}$). Da sich die elektrische Leitfähigkeit sowohl aus der Anzahl der Ladungsträger (n/p) als auch aus der Beweglichkeit der Elektronen und der Löcher zusammensetzt, gilt für die elektrische Leitfähigkeit unter Beachtung eines Zweiband-Modells:

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p) \quad (7)$$

Da der Transport in beiden Bändern gleich beschrieben werden kann, ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit eines Materials über

$$\sigma = \mu \cdot n \cdot e. \quad (8)$$

$$e = \text{Elementarladung } (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

Die frei beweglichen Elektronen können jedoch durch Defekte im Kristallgitter oder durch Phononen abgelenkt bzw. gestreut werden. Dies führt bei hohen Temperaturen zu einer kürzeren, mittleren freien Weglänge der Elektronen und damit zu einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit bei Metallen. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Halbleitern ist, im Gegensatz zu Metallen, im Wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträger bestimmt, die thermisch aktiviert werden müssen, entweder über die Bandlücke (intrinsische Leitung) oder aus Störstellen (Donatoren oder Akzeptoren). Die Streuprozesse, die die Beweglichkeit der Ladungsträger beeinflussen können sind indes prinzipiell ähnlich derer in Metallen.

5.1 Elektrische Leitfähigkeit in polykristallinen Halbleitern

In diesem Kapitel wird nur in sehr verkürzter Weise auf die Besonderheiten der elektrischen Leitfähigkeit in polykristallinen/nanoskaligen Halbleitern eingegangen. Die elektrische Leitfähigkeit in polykristallinen Systemen ist hierbei wesentlich besser untersucht als beispielsweise die thermische Leitfähigkeit in polykristallinen Systemen. Ausschlaggebend hierbei ist das größere technische Interesse an den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Materialien, insbesondere im Hinblick auf die Halbleiter-Industrie.^{79,80}

Da es sich bei den vermessenen Proben um kompaktierte Nanopartikel handelt, ist neben dem Verständnis von Festkörpern und deren elektronischen Eigenschaften die Beachtung der Polykristallinität der vermessenen Presslinge zu beachten.

Die elektronischen Eigenschaften der vermessenen Presslinge können sich aufgrund der eingeführten Korngrenzen teilweise beträchtlich von denen eines Einkristalls unterscheiden. Aufgrund des hohen Anwendungspotenzials sind polykristalline Materialien, insbesondere Dünnschichtsysteme, von großem wissenschaftlichen und industriellem Interesse. Dies führte gerade in den letzten 20 Jahren zu intensiven Bemühungen bezüglich des Verständnisses verschiedenster Materialien und deren Transporteigenschaften, besonders im Hinblick auf deren elektronischen Eigenschaften.

Einer der Hauptunterschiede zum elektrischen Transport in Festkörpern ist der große Einfluss der Oberflächen sowie der Einfluss von Defekten auf den Transport von Ladungsträgern. Hierbei können Defekte in der Kristallstruktur sowohl flache als auch tiefe Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugen, in denen sich Ladungsträger potenziell aufhalten bzw. sammeln können. Dies geschieht hierbei bevorzugt an den Grenzflächen zweier Kristallit-Körner, welche in Folge eine doppelte Schottky-Barriere für Ladungsträger ausbilden können.⁸¹ Zudem können auch eingebrachte Fremdatome als Ladungsträger-Donatoren oder -Akzeptoren fungieren, welche hierbei die Diffusion von Ladungsträgern zwischen zwei Körnern beeinflussen können.^{82–85} Neben den beiden bereits genannten Einflüssen können Defekte in der Kristallstruktur zu Defektzuständen oder gar Bändern innerhalb der Bandlücke führen. Die Bildung von Defektzuständen in der Bandlücke kann hierbei ein sogenanntes „Fermi-Level pinning“ induzieren und so den Ladungstransport zwischen zwei benachbarten Körnern beeinflussen.^{59,60,86} Auch ist eine durch hohe Kristallstruktur-Defektkonzentrationen, Donatoratomkonzentrationen, Feldgradienten sowie Metallkontaktierungen induzierte Bandverbiegung eine nicht unerhebliche Einflussgröße auf die elektronischen Eigenschaften eines nanoskaligen thermoelektrischen Materials.^{59,87–90}

In Abbildung 5-3 ist die Änderung der Bandstruktur durch die an den Kristallit-Oberflächen eingefangenen Elektronen und deren Kompensation durch die positiv geladene Raumladungszone dargestellt.

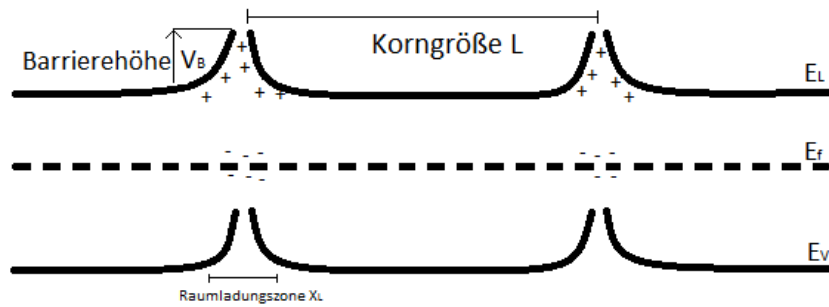


Abbildung 5-3 Ausbildung einer Barriere bzw. Bandverbiegung an den Korngrenzen eines Kristalls. Hierbei stehen die - für Elektronen und + für positive Ladungen zur Kompensation der Elektronen in der Raumladungszone X_L .

Aus der schematischen Darstellung der Bandverbiegung an einer Korngrenze ist abzuleiten, dass die Ladungsträger beim Übergang von einem Halbleiter-Nanopartikel zum nächsten eine Barriere zu überwinden haben.

Wird nun davon ausgegangen, dass bei einem geringen Dotierungsgrad die Konzentration des Dotanten niedriger ist als die Anzahl der Zustände in der Korngrenze ($N < Z_K$), wird ein linearer Anstieg der Barrierehöhe (V_B) bis zu einem Maximum bei $N = Z_K$ erwartet. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration des Dotanten im Korn kommt es zu einer Erhöhung der Flächendichte der Ladungen in den Zuständen der Korngrenze ($N > z k_f$), was wiederum zu einem Abfall (proportional zu $\frac{1}{N}$) der Barrierehöhe (V_B) führt (siehe Abbildung 5-4).

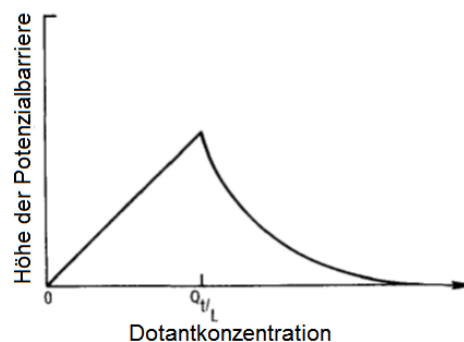


Abbildung 5-4 Änderung der Barrierehöhe in Abhängigkeit von der Dotantenkonzentration in der Grenzfläche.⁹¹

Das eben beschriebene Verhalten konnte von *Seto et al.* im Falle von polykristallinem Silizium nachgewiesen werden, ist allerdings nicht ohne weiteres auf mehratomige Verbindungen übertragbar.⁹²⁻⁹⁷

Der direkte Einfluss der Korngrenze auf die elektrische Leitfähigkeit und insbesondere auf die Ladungsträgerbeweglichkeit konnte von mehreren Autoren gezeigt werden.^{92,98–100} Der präexponentielle Faktor der Ladungsträgerbeweglichkeit (μ_0) erwies sich, wie in Gleichung 9 gezeigt, über verschiedene Zweiphasensysteme und verschiedene Geometrien sowie Abstände proportional zum Korndurchmesser d .⁹²

$$\mu_0 = qd \sqrt{8\kappa T \pi m_p^*} \quad (9)$$

Eingehende Untersuchungen diesbezüglich wurden in verschiedenen Arbeiten gemacht und die zusammengefassten Daten konnten abschließend mit Hall-Messungen bestätigt werden. Die Einführung eines zusätzlichen, aktivierten Prozesses beim Übergang eines Ladungsträgers zu einem Nachbarkorn führte zu einem Einbrechen der Beweglichkeit des Ladungsträgers. In Abbildung 5-5 ist dieser Zusammenhang schematisch gezeigt.

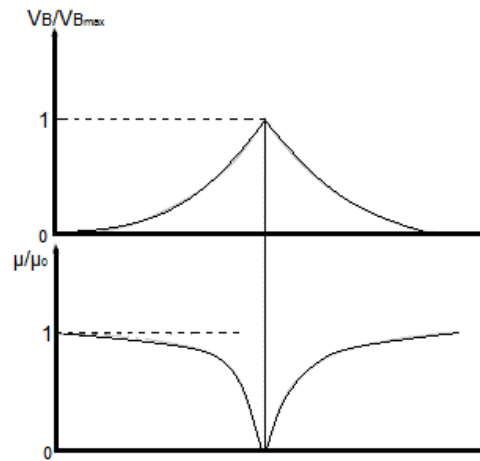


Abbildung 5-5 Zusammenhang zwischen der Barrierehöhe eines Ladungsträgerübergangs an einer Korngrenze und der Ladungsträgerbeweglichkeit.¹⁰¹

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass für den Transport von Ladungsträgern in sogenannten Quasibulk Materialien aus verpressten oder versinterten Nanopartikeln, so genannten „Quantum-dot solids“, äußerst kompliziert ist, beispielsweise könnten im Volumen einzelner Nanopartikel diffusiver Transport vorliegen, während der Transport über Korngrenzen über Hopping oder Tunneln erfolgen könnte. Eine eindeutige Klärung auf Basis der durchgeführten Experimente ist leider nicht möglich, so dass im Folgenden gegebene Interpretationen zu den mikroskopischen Transportmechanismen zu einem gewissen Grade spekulativ sein müssen.

Zu den wichtigsten Modellen zur Bestimmung der Art des Ladungsträgertransports gehören das „variable range hopping“ (VRH)-Modell nach *Mott* mit der Annahme einer konstanten Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Fermi-Energie¹⁰² und das Modell nach *A. Efros und B. Shklovskii* (ES-VRH), das davon ausgeht, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau eine

Verarmung zeigt.¹⁰³ Als drittes Model ist das verhältnismäßig einfache Model nach *Arrhenius*, in dem davon ausgegangen wird, dass es sich beim Ladungstransport über eine Korngrenze um einen einfachen aktivierten Prozess handelt, zu nennen und abschließend das von *Werner* modifizierte *Arrhenius Model*.^{104–106} Im Falle des hier verwendeten nanoskaligen Pyrits existieren allerdings keine gesicherten Daten über den bevorzugten Transportmechanismus. Sowohl ein rein thermisch aktivierter Transport nach *Arrhenius* als auch das VRH Model nach *Mott* bzw. das von *Efros-Shklovskii-Model* (ES-VRH) konnten in polykristallinem Pyrit identifiziert werden.^{49,107,108}

6 Der Seebeck-Koeffizient

Bei dem Seebeck-Koeffizienten (S) handelt es sich um das Verhältnis einer Spannungsänderung (ΔU) in einem Material ausgelöst durch einen Temperaturgradienten (ΔT).

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (10)$$

Bei dem Seebeck-Koeffizienten handelt es sich somit um eine Materialeigenschaft, welche im Jahre 1821 von *Thomas Johann Seebeck* beobachtet werden konnte und 1821 in der „Akademie der Wissenschaften“ in Berlin im Rahmen einer Vorlesung veröffentlicht wurde. *Thomas Johann Seebeck* beobachtete, dass eine Kompassnadel in der Nähe zweier kontaktierter und in Schleife verbundener Leiter (Bismut bzw. Antimon und Kupfer) durch Erwärmung einer Kontaktstelle abgelenkt wurde.¹⁰⁹ Im stromlosen Fall lässt sich diese erzeugte Spannung mit Hilfe eines Potentiometers bestimmen.

Einige Jahre später beobachtete *C. A. Peltier*, dass durch das Anlegen einer elektrischen Spannung (I) die Kontaktstellen zwischen zwei unterschiedlichen metallischen Leitern (A/B) über einen Zeitraum (t) einen Temperaturgradienten (ΔQ) aufbauen.¹¹⁰ Die dabei entstehende Temperaturdifferenz an den gegenüberliegenden Enden eines Peltier-Elements ergibt sich aus

$$\Delta Q = \Pi_{AB} I t. \quad (11)$$

Sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch der Peltier-Effekt stehen über die absolute Temperatur (T)

$$S_{AB} \cdot T = \Pi_{AB} \quad (12)$$

in direktem Zusammenhang.

Neben den Beobachtungen von *T. Seebeck* und *C. Peltier* traf *William Thomson* (auch als Lord Kelvin bekannt) im Jahre 1856 die Vorhersage, dass ein dritter thermoelektrischer Effekt existiere.¹¹¹ Hierbei handelt es sich um den reversiblen Wärmetransport (Q) entlang eines elektrischen Leiters mit einer Strom (I) über einen Zeitraum (t), an dem ein Temperaturgradient (ΔT) anliegt. Dieser nach Thomson benannte Thomson-Effekt (τ_E) ergibt sich aus

$$\tau_E = \frac{\Delta Q}{I t \Delta T}. \quad (13)$$

Eine genaue Betrachtung des Thomson-Effekts zeigte jedoch, dass dieser für die thermoelektrische Charakterisierung nicht relevant ist, da er wie an den eingehenden Parametern zu erkennen ist, nicht modifiziert oder manipuliert werden kann. In Abbildung 6-1 ist schematisch das Prinzip eines Seebeck- oder Peltier-Effekts gezeigt. Im Falle des Seebeck-Generators kann an den Positionen $+/-$ eine Spannung abgegriffen werden, wenn über die Positionen T_h und T_c , also den jeweiligen Verbindungspunkten zweier unterschiedlicher

Metalle oder Materialien eine Temperaturdifferenz anliegt. Im Falle des Peltier-Elements wird an den Positionen $+/-$ mit der Temperatur T_0 eine Spannung aufgegeben, welche zur Ausbildung einer Temperaturdifferenz an den Positionen T_h und T_c führt.

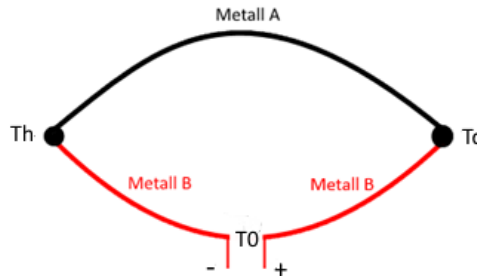


Abbildung 6-1 Schematische Darstellung eines Seebeck Generators bzw. eines Peltier Elements.

Bei allen genannten thermoelektrischen Effekten handelt es sich um materialspezifische, intrinsische Effekte und damit können die beobachteten thermoelektrischen Eigenschaften durch Dotierungen oder Defekte beeinflusst werden. Da die Materialeigenschaften eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, sind auch die beschriebenen thermoelektrischen Effekte (Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt) von der Temperatur abhängig.

Die Grundlage für die Beobachtungen bildet die thermische Diffusion von Ladungsträgern und Phononen in den erwärmten bzw. abgekühlten Bereichen eines Materials. Sowohl Ladungsträger als auch Phononen weisen in der Nähe des Fermi-Niveaus bei einer Temperatur T_2 mit $T_2 \gg T_1$ eine höhere kinetische Energie und damit eine höhere Geschwindigkeit auf als jene bei einer Temperatur T_1 . Dies führt dazu, dass mehr Ladungsträger zum „kalten“ Ende des elektrischen Leiters (T_1) diffundieren und sich damit mehr Ladungsträger am „kalten“ Ende des Leiters befinden. Diese Störung des Gleichgewichts führt zur Ausbildung einer elektrischen Spannung innerhalb des Leiters. Auch Phononen werden durch eine höhere Temperatur beschleunigt und deren Interaktion mit den Ladungsträgern führt zu einem indirekten Transport der Ladungsträger zum „kalten“ Ende des Leiters und verstärkt auf diesem Wege das induzierte Ungleichgewicht durch Phonon-Elektron Wechselwirkungen.

Wird der Seebeck-Koeffizient ähnlich wie die elektrische Leitfähigkeit als Einband-Model entwickelt und das ohmsche Gesetz einbezogen so erhält man für den Seebeck-Koeffizienten

$$S_0 = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{N} \frac{dN(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]_{E_f}. \quad (14)$$

Der Seebeck-Koeffizient ist zum einen, wie in Gleichung 14 zu erkennen ist, von der effektiven Zustandsdichte ($\frac{dN(E)}{dE}$) am Fermi-Niveau und zum anderen von der Ladungsträgerbeweglichkeit

(μ) am Fermi-Niveau abhängig. Für gute thermoelektrische Materialien bedeutet dies, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau, wie in Abbildung 6-2 angedeutet, stark ansteigen sollte.

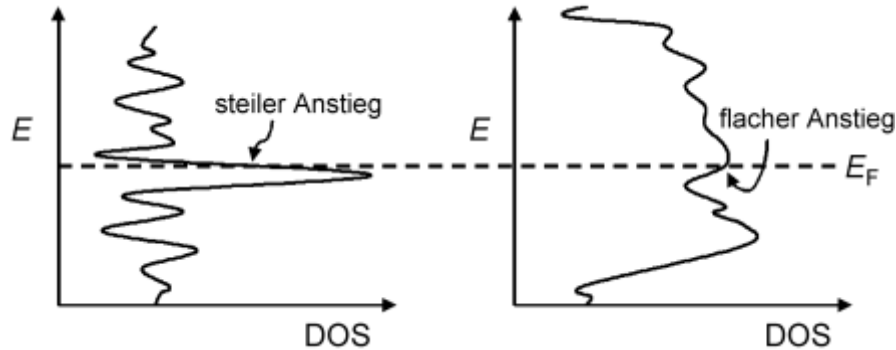


Abbildung 6-2 Hypothetische Zustandsdichte (DOS) eines guten thermoelektrischen Materials (links) und eines weniger geeigneten Materials (rechts). Aus „Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien.“¹⁵

Unter der Prämisse eines degenerierten Halbleiters ergibt sich für die Zustandsdichte am Fermi-Niveau

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{m_{eff}^*{}^{2/3} \sqrt{2E}}{\hbar^3 \pi^2}. \quad (15)$$

Das Einsetzen eines parabolischen Bänderverlaufs sowie einer energieunabhängigen Ladungsträgerstreuung in Gleichung 14 führt zu der in Gleichung 16 gezeigten Formulierung des Seebeck-Koeffizienten.^{14,112}

$$S_0 = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_{eff}^* T \left(\frac{\pi}{3N} \right) \quad (16)$$

Da der Seebeck-Koeffizient, wie in Gleichung 16 gezeigt, von der effektiven Masse abhängt, gilt gleichzeitig eine Abhängigkeit von der Bandstruktur. Aufgrund dessen zeigen gute thermoelektrische Halbleitermaterialien häufig eine komplexe Bandstruktur. Allerdings gilt dieser Zusammenhang für beide Ladungsträgerarten was wiederum den tatsächlichen Effekt einer hohen Bandkomplexität kompensieren kann.^{21,113} Nichtsdestotrotz kann mit Hilfe einer optimierten komplexen Bandstruktur die Effizienz eines thermoelektrischen Materials gesteigert werden.¹¹⁴

Für gute thermoelektrische Materialien ergibt sich aufgrund der Abhängigkeit von der Zustandsdichte auch eine Abhängigkeit von der Materialstruktur. In Abbildung 6-3 ist diese Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Materialstruktur gezeigt. Sehr leistungsfähige thermoelektrische Materialien sind, wie von *Hicks und Dresselhaus* gezeigt werden konnte, im Bereich von Nanopartikeln, Nanodrähten und Quantenpunkten zu erwarten.^{13,21,22}

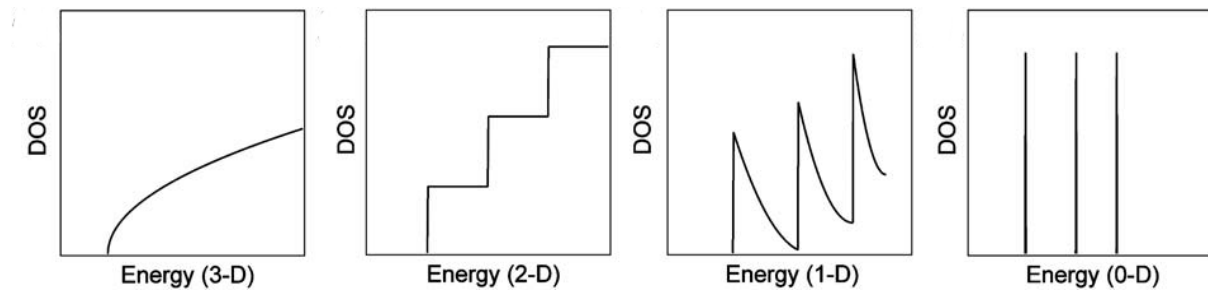


Abbildung 6-3 Schematische Darstellung des Verlaufs der Zustandsdichte eines Bulk-Materials (3-D), eines Nanopartikels (2-D), eines Nanodrahtes (1-D) und eines Quantenpunkts (0-D).¹¹⁵

Im Jahre 2010 konnte *J. Sonntag* zeigen, dass die bisherige und oben beschriebene Herleitung des Seebeck-Koeffizienten nicht als komplett anzusehen ist. Vielmehr muss dieser um den Beitrag des elektrochemischen Potentials (Ξ) zum Seebeck-Koeffizienten erweitert werden. Damit ergibt sich der Gesamt-Seebeck-Koeffizient eines Materials über

$$S = S_0 + S_{\Xi}.^{116} \quad (17)$$

Die aus diesem Konzept berechneten Seebeck-Koeffizienten zeigten eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.^{117,118}

7 Die thermische Leitfähigkeit

Makroskopisch betrachtet erfolgt der Transport von Wärme in Materie, im Gegensatz zum Wärmetransport in Gasen oder Flüssigkeiten, durch eine reine Wärmeleitung. Ein Wärmetransport durch Strahlung ist aufgrund der hohen Dichte und der damit einhergehenden hohen Absorption nicht möglich. Auch ist der Transport von Wärme in einem Festkörper primär durch Wärmeleitung gegeben, da für den Wärmetransport durch Konvektion ein Massetransport nötig wäre. Durch diese Annahmen kann die Betrachtung des Wärmetransports in einem Festkörper wesentlich vereinfacht werden. So ergibt sich für den Wärmestrom ($\frac{dQ}{dt}$) bei einer gegebenen Wärmemenge (Q) in einem Festkörper mit der Querschnittsfläche (A) und der Länge (L) über einen Zeitraum (t)

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{L}. \quad (18)$$

Die Wärmeleitzahl bzw. Wärmeleitfähigkeit (κ) ist somit proportional zum transportierten Wärmestrom, der Fläche und der Temperaturdifferenz.

Nach dem empirischen Wiedemann-Franzschens-Gesetz, bzw. genauer dem Drude-Sommerfeld-Model kann der Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit (κ_e) mit Hilfe der Boltzmann Konstante (K_B), der Elementar Ladung (e), dem Lorenzfaktor (L) sowie der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit über

$$\kappa_e = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 L_0 \sigma T \quad (19)$$

beschrieben werden.¹¹⁹

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit ergibt sich aus der Summierung der Einzelbeiträge der Wärmeleitfähigkeiten, im einfachsten Falle aus den Beiträgen des Gitters und der elektrischen Leitfähigkeit.

$$\kappa_{Gesamt} = \kappa_{Gitter} + \kappa_{elektronisch}. \quad (20)$$

Für effiziente thermoelektrische Materialien sollte das Verhältnis vom Beitrag der elektrischen Leitfähigkeit zum Gitterbeitrag bei etwa 0,5 liegen.¹²⁰

7.1 Thermische Leitfähigkeit in polykristallinen Festkörpern

In diesem Unterkapitel wird in sehr verkürzter Weise auf die Besonderheiten der thermischen Leitfähigkeit in polykristallinen/nanoskaligen Halbleitern eingegangen. Bis 2003 konnte die Datenlage und das theoretische Wissen über den thermischen Transport über Grenzflächen bestenfalls als lückenhaft beschrieben werden. Mit Fortschreiten der wissenschaftlichen Forschung und der Bereitstellung von leistungsfähigen Computersystemen hat sich dieses

Wissen jedoch wesentlich weiterentwickelt. Auch führte ein erhöhtes Interesse an Grenzflächen in der Physik und Chemie zu einem vertieften Wissen über den Transport an ebendiesen.^{121,122}

Wie der Transport von Elektronen in einem Festkörper zeigt auch die thermische Leitfähigkeit in einem Festkörper ein anderes Verhalten als die eines polykristallinen Systems. Polykristalline Systeme zeigen eine Vielzahl an zusätzlichen Streu- und Kompensationsprozessen, welche für eine adäquate Beschreibung des Wärmetransports in selbigen relevant sind. Ein Beispiel hierfür ist die Einbeziehung von Strahlungsprozessen, die aufgrund der räumlichen Trennung der Partikel, gerade bei sehr hohen Temperaturen, nicht mehr vernachlässigt werden können. Eine eingehende Beschäftigung mit diesem Thema würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen und daher wird hier nur auf die wichtigsten Teilaspekte eingegangen.

Die thermische Leitfähigkeit einer Korngrenze ergibt sich aus

$$Q = \frac{\Delta T}{R} = G \Delta T. \quad (21)$$

Der Wärmefluss (Q) über eine Korngrenze ist damit proportional zu einem Wärmewiderstand (R) bzw. einer Wärmeleitfähigkeit (G) bei einer gegebenen Temperaturdifferenz (ΔT). Zwar ist die Bestimmung eines Wärmewiderstandes relativ einfach, jedoch ist die Vorhersage und Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Materials bzw. die Zuordnung der Einflüsse durch beispielsweise einen Kristalldefekt alles andere als trivial. Hierzu existieren im Wesentlichen zwei verschiedene Ansätze, welche wiederum auf verschiedenen Annahmen beruhen. Beim ersten Ansatz erfolgt die Berechnung des Wärmeflusses über die Ansätze der Molekulardynamik.^{123–127} Der zweite Ansatz zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Materials beruht auf der „Phonon Boltzmann Equation“, deren Vorteil im Wesentlichen darin besteht, dass ein Teil der Parameter durch physikalische Messungen zugänglich sind. Jedoch ist die Lösung der zeitunabhängigen und literarisierten phononischen Boltzmann-Gleichung nicht trivial.

Bisher durchgeführte Berechnungen der thermischen Leitfähigkeit von polykristallinen Systemen sind allerdings alles andere als übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnissen. In Abbildung 7-1 sind einige von *Cahill et al.* zusammengetragene, berechnete und gemessene Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeit von Si, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sowie Bor dotiertem Si gegenübergestellt.¹²²

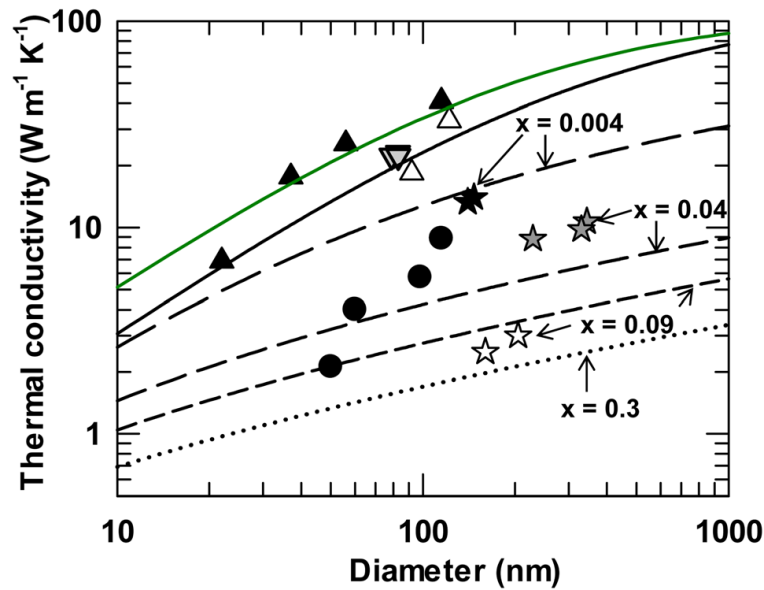


Abbildung 7-1 Die grüne (Si dotiert mit 10^{19} cm^{-3} Bor) und die schwarzen Linien zeigen die berechneten thermischen Leitfähigkeiten von Nanodrähten. Die Symbole verweisen auf die Messungen der thermischen Leitfähigkeit von Si (Dreiecke und Kreise) und $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Nanodrähten (Stern Symbole).¹²²

1992 publizierten *Cahill et al.* ein Model zur Bestimmung der minimalen thermischen Leitfähigkeit in ungeordneten Kristallen. Sie konnten zeigen, dass für die minimale thermische Leitfähigkeit (k_{\min})

$$k_{\min} = 0,4k_B \left(\frac{N}{U_V} \right)^{2/3} (v_{L,s} + 2v_{T,s}) \quad (22)$$

gilt.^{122,128} Die minimale thermische Leitfähigkeit ergibt sich damit aus der Anzahl der Atome in der Elementarzelle (N), dem Volumen der Elementarzelle (U_V) sowie v_L für die longitudinale und v_T für die transversale Schallgeschwindigkeit im Kristall.

Der Wärmetransport in nanostrukturierten Materialien kann mit Hilfe verschiedener Relaxationszeiten und deren Integration über die Phonon-Energieverteilung beschrieben werden. Dies ermöglicht die Zuordnung verschiedener Phonon-Relaxationszeiten (T_U , T_D , T_S , T_{GB}) zu den verschiedenen Phonon-Streuprozessen. Zu den wichtigsten Relaxationszeiten und deren Streumechanismen gehören die Umklapp-Streuung (T_U), die Streuung an Punktdefekten (T_D) bzw. Kristallverspannungen (T_S) und die Streuung an Korngrenzen (T_{GB}).

Da in dieser Arbeit vor allem die Punktdefekte durch Dotierungen oder Gitterfehlern und die Streuung an der Korngrenze eine wichtige Rolle einnehmen, werden die Umklapp-Streuung und die Streuung an Kristallit-Verspannungen durch deren geringe Prozentuale Konzentration nicht weiter erörtert.

Die Streuung von Phononen an Punktdefekten zeigt hierbei eine Abhängigkeit in Form von

$$\frac{l}{T_D} = U_v c_i \left(\frac{m_i - m_{avg}}{m_{avg}} \right)^2 \frac{\omega^4}{4\pi v^3}, \quad (23)$$

Die Abhängigkeit der Streuung von Phononen an Korngrenzen ergibt aus¹²²

$$\frac{1}{T_{GB}} = \frac{v_s}{d}. \quad (24)$$

Wie aus Gleichung 23 zu sehen ist, ist die Fähigkeit eines Fremdions oder einer Fehlstelle als Streuzentrum für ein Phonon zu wirken, abhängig vom Quadrat der normalisierten Massendifferenz. Anders formuliert bedeutet dies, dass die Streukraft eines Defekts mit der Massendifferenz zum ersetzenden Ion des Wirtsgitters ansteigt.^{129,130}

Für die Streuung an Korngrenzen gilt wiederum eine Abhängigkeit von der Korngröße, was gerade bei niedrigen Temperaturen, wie in Abbildung 7-2 gezeigt, zu einer großen Reduktion der thermischen Leitfähigkeit führt. Ein Grund hierfür ist der relativ geringe Einfluss der anharmonischen Phonon-Phonon-Streuung bei niedrigen Temperaturen.¹³¹

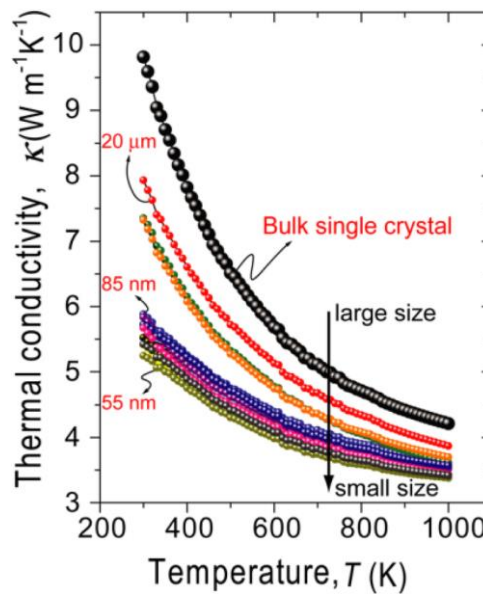


Abbildung 7-2 Abhängigkeit des thermischen Streuvermögens von der Partikelgröße. Zudem ist zu erkennen, dass die Effizienz der Phononenstreuung an Korngrenzen eine Abhängigkeit von der Temperatur aufweist.¹²²

Ausgehend von einem einfachen Zweikorn-Model erhält man für den Transfer eines Phonons von einem Korn zu einem anderen, also für die Wärmeleitfähigkeit über die Korngrenze (K)

$$K(T) = \frac{d\kappa_s(T)}{d + R_K \kappa_s(T)}. \quad (25)$$

Die Wärmeleitfähigkeit hängt nach diesem einfachen Model nur von der Wärmeleitfähigkeit des Bulkmaterials (κ_s), der Korngröße d und dem Grenzflächenwiderstand (Kapitza-Widerstand) R_K ab. Bei Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur ist ein Anstieg des Grenzflächenwiderstandes zu beobachten, welcher bei Temperaturen größer der Debye-Temperatur des Materials in ein Plateau übergeht.¹³² Dies ist auf den proportionalen Zusammenhang zwischen dem Kapitza-Widerstand und der spezifische Wärmekapazität C_p und der Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge eines Phonons von der Temperatur zurückzuführen. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Verringerung der mittleren freien Weglänge eines Phonons, bis diese schließlich interatomare Abstände erreicht. Dies führt dazu, dass oberhalb der Debye-Temperatur die Fähigkeit von Korngrenzen, Phononen zu streuen, massiv abnimmt.

8 Nanopartikel und deren Synthesestrategien

Für die Synthese von Nanopartikeln wurden in den vergangenen Jahren diverse Strategien entwickelt. Diese lassen sich jedoch, wie in Abbildung 8-1 gezeigt, auf zwei wesentliche Strategien reduzieren, den sogenannten „Top-down“- bzw. „Bottom-up“-Ansatz.

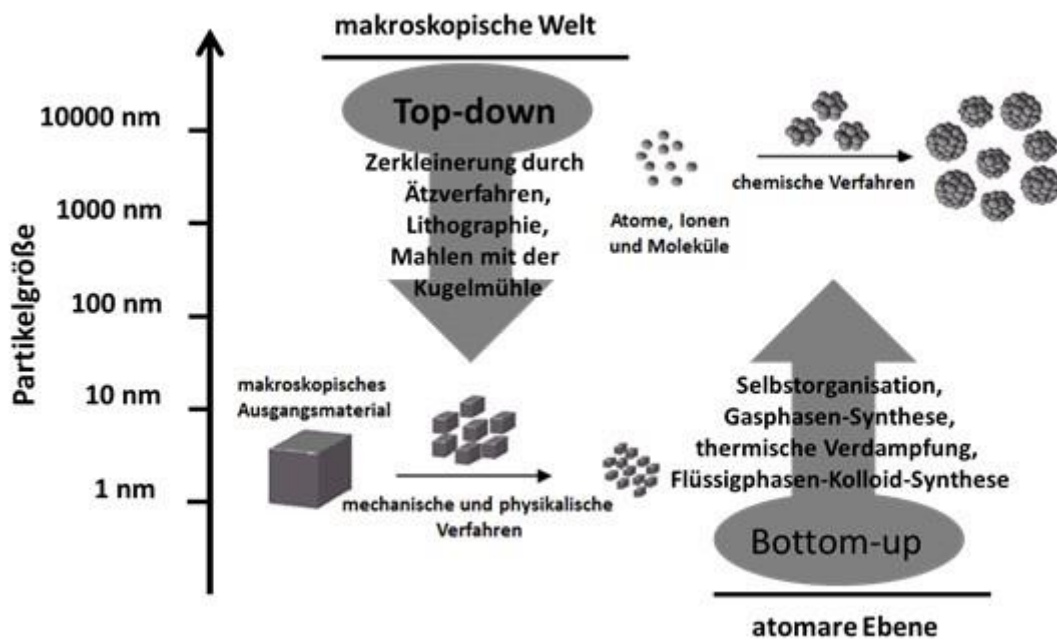


Abbildung 8-1 Nanopartikel-Synthese-Strategien.¹³³

Bei der sogenannten „Top-Down“-Route handelt es sich um einen Zerkleinerungsprozess. Das heißt, die Synthese erfolgt über die Verwendung von makroskopischen Vorläuferverbindungen oder auch der makroskopischen Zielverbindung. Im einfachsten Fall wird das gewünschte makroskopische Material mit Hilfe eines Mahlprozesses bis in den nanoskaligen Bereich gemahlen. Die Verwendung des Top-Down-Prozesses ist allerdings dahingehend limitiert, dass bestimmte Strukturen, beispielsweise Nanoröhren oder auch uniforme, nicht sphärische Strukturen, nur schwer zugänglich sind. Einen guten Überblick über die diversen Synthesemethoden von Nanopartikeln sind dem Übersichtsartikel von *Masala et al.* zu entnehmen.¹³⁴ Zu den wichtigsten Top-Down-Verfahren zählt die in der Halbleiterindustrie weit verbreitete Fotolithografie, welche im Wesentlichen zu den Ätzverfahren zählt.^{135,136} Neben diesen Ätzverfahren gilt das mechanische Zerkleinern zu den vielversprechendsten Verfahren in der Industrie, da diese Synthese-Methode relativ kostengünstig Nanopartikel mit einer hohen Homogenität, einer großen Chargengröße und vergleichsweise hohen Reinheit liefern kann.^{137–140}

Bei der zweiten Syntheseroute handelt es sich um die sogenannte „Bottom-Up“- Synthese. Hierbei werden molekulare Vorläuferverbindungen eingesetzt, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen die gewünschten Nanopartikel atomar aufbauen. Ein Vorteil dieser Syntheseroute ist die große Flexibilität, da auch komplexe Kristallit- Strukturen durch die geschickte Wahl der Reaktanten und Reaktionsbedingungen zugänglich sind. Zu den Bottom-Up-Verfahren gehören beispielsweise die Sprühpyrolyse¹⁴¹, chemische Beschichtung aus der Gasphase^{132,142}, Sol-Gel-Synthesen^{143–145}, Solvothermal-Synthesen^{146–148} oder auch Mikrofluid-Synthesen¹⁴⁹.

9 Experimenteller Teil

9.1 Bottom-up-Synthese Pyrit

Die Synthese von Pyrit sollte ursprünglich sowohl über ein „Bottom-up“-Verfahren als auch über ein Top-Down-Verfahren erfolgen. Ein Grund hierfür ist, dass im Gegensatz zur gewählten „Top-down“-Methode, dem mechanischen Legieren, die Synthese des Pyrits durch den fehlenden Eintrag von mechanischer Energie als weniger strukturell belastend eingeschätzt wurde. Ausgehend davon lag die Vermutung nahe, dass die Defekt-Konzentration innerhalb der Kristallstruktur geringer sein sollte als die der Nanopartikel, welche mittels mechanischem Legieren synthetisiert wurden. Durch die geringere Defekt-Konzentration sollten sich daher andere thermoelektrische Eigenschaften ergeben. Auch ermöglicht die Verwendung von Liganden die gezielte Synthese von Nanopartikeln mit einer möglichst engen Größenverteilung, einer bestimmten Nanopartikelstruktur. Ein Nachteil der „Bottom-up“-Synthese war allerdings, dass die Verwendung von Oberflächenliganden zur Stabilisierung der Keimbildung der Nanopartikel unabdingbar ist. Die verwendeten Liganden hatten hierbei die Aufgabe, die zumindest vorübergehend gebildeten, hochreaktiven Oberflächenzustände zu stabilisieren. Als mögliche Liganden für die Synthese von Pyrit wurden Octadecylamin, Dodecylamin, Ethylendiamin und 1,5-Diaminopentan getestet. Im späteren Verlauf wurde die Reihe der verwendeten Liganden mit Mercaptoessigsäure ergänzt. Alle Liganden wurden über *Sigma-Aldrich* bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Im Verlauf der Partikelsynthesen wurden die genannten Liganden, Lösungsmittel und Heizmethoden eingesetzt. Zwar gelang es auf diesem Wege, Pyrit zu synthetisieren, allerdings ist die Ligand-Partikel-Bindung meist relativ stark und die Liganden konnten infolge nur schlecht bis gar nicht von der Oberfläche entfernt werden. Der wesentliche Nachteil im Vergleich zum mechanischen Legieren liegt in der Tatsache, dass die elektronischen Eigenschaften der Nanopartikel durch die Liganden beeinflusst werden und damit nicht mehr die eigentliche Natur des verwendeten Materials darstellen. Für die Pyrit-Nanopartikel bedeutet dies, dass die Liganden eine zusätzliche elektrische Barriere für die Elektronen bilden.¹⁵⁰ Auch wurde der Seebeck-Koeffizient von Pyrit durch diese von den Liganden verursachte „Isolationsschicht“ moduliert. Jedoch zeigten sich auch Vorteile dahingehend, dass die verwendeten Liganden den Nanopartikeln gegenüber die Umgebung passivierten und die Oxidationsempfindlichkeit hierdurch verringert werden konnte.¹⁵¹ Auch konnte eine wesentlich Verringerung in der Streuung der Partikelgröße realisiert werden. Der Einfluss der Liganden auf die elektronischen Eigenschaften von Pyrit war jedoch so erheblich, dass die verringerte Oxidationsempfindlichkeit an Luft sowie die einheitlichere Größenverteilung sich als nicht mehr vorteilhaft erwies.

Das Kalzinieren der lösungsmittelchemisch synthetisierten Pyrit-Nanopartikel ist aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Nanopartikel nicht ohne Weiteres möglich. Die Ursache für diese Einschränkung liegt in der Zersetzung der Nanopartikel bei Temperaturen von größer

350 °C.¹⁵² Dem konnte zwar durch die Verwendung einer schwefelreichen Atmosphäre entgegengewirkt werden, jedoch verblieb noch immer ein Großteil der Liganden auf der Oberfläche des Nanopartikels oder aber die Zersetzung der Nanopartikel konnte nicht kompensiert werden. In einem weiteren Schritt wurde ein thermisch instabiler Ligand (Mercaptoessigsäure; Merck) ausgewählt, welcher sich bei Temperaturen unterhalb von 350 °C zersetzt. Ein Problem hierbei war allerdings, dass sich die Synthese unter konventionellen Heizmethoden nicht zur Synthese von Pyrit eignete und lediglich ein Phasengemisch von Pyrrhotit, Pyrit und Markasit erhalten werden konnte.

Um dieses Problem zu lösen, erfolgte das Erhitzen des Substanzgemisches nicht mehr mit konventionellen Heizmethoden wie beispielsweise einem Heizmantel, sondern durch die Verwendung von Mikrowellenstrahlung als Heizmedium. Hierbei konnte die Synthese allerdings nicht ohne Modifikation in ein Mikrowellenreaktionsgefäß transferiert werden. Es galt zu beachten, dass die Mikrowellengefäße verschlossen waren und die möglicherweise entstehenden Reaktionsgase nicht an die Umgebung abgegeben werden konnten. Daher wurde ein besonderes Augenmerk auf das verwendete Lösungsmittel und die Substanzmenge gelegt. Beispielsweise wurde als Lösungsmittel unter anderem DMSO verwendet, um eventuell entstehendes SO₂ bei der Reaktion von Schwefel mit FeCl₂ · x H₂O abzufangen. DMSO reagiert mit SO₂ und hilft so, den Gasdruck in dem Reaktionsgefäß gering zu halten; zudem bildet sich bei der Reduktion von DMSO mit SO₂ das Dithionit-Anion, was wiederum als Edukt für die Synthese von Pyrit eingesetzt werden kann.¹⁵³ Problematisch ist jedoch, dass sich DMSO ähnlich wie der thermisch instabile Ligand Mercaptoessigsäure bei Temperaturen von etwa 200 °C thermisch zersetzt und damit explosionsgefährlich ist. Daher wurde die Reaktionstemperatur bei der Mikrowellen-Synthese auf 140 °C begrenzt.

Jedoch musste diese Synthese verworfen werden, da sich der Ligand durch „Hot-Spot“-Bildung explosionsartig bereits bei Temperaturen von etwa 135 °C zersetzte und daher ein nicht unbeträchtliches Gefährdungspotential aufwies. Zudem erwies sich eine Reaktionstemperatur von 135 °C für eine Synthese von phasenreinem Pyrit mit einer hohen Massenausbeute von etwa 0,5 g als zu niedrig.

Durch die wenig erfolgreiche Synthese von nicht oberflächenfunktionalisiertem Pyrit über ein „Bottum-up“-Verfahren wurde dieser Ansatz keiner thermoelektrischen Charakterisierung unterworfen. Vollständigkeitshalber sind die durchgeführten Syntheseansätze jedoch aufgeführt, da diese für nachfolgende Arbeiten in Betracht gezogen werden könnten. Dem liegt zugrunde, dass in neueren Arbeiten von *Wei Li et al.* gezeigt werden konnte, dass die elektrische Leitfähigkeit von beispielsweise Oleylamin koordinierten Pyrit-Nanopartikel durch Ligandenaustausch signifikant verbessert werden kann.¹⁵⁰

9.2 Synthese des Pyrits mittels mechanischem Legieren

Der in dieser Dissertation synthetisierte Pyrit wurde, wie bereits angesprochen, primär mittels mechanischen Legierens hergestellt. Der wesentliche Vorteil dieser Synthesemethode liegt in dem vergleichsweise einfachen Transfer der experimentellen Synthesemethode in die großtechnische Verfahrenstechnik. Zudem besitzt die Synthese von Pyrit per mechanischem Legieren den großen Vorteil, dass die für die Synthese benötigten Edukte in Form von reinen Elementen genutzt werden können. Hierdurch wird die Summe an möglichen Kontaminierungen mit Fremdatomen oder Molekülen, wie z. B. Liganden, gering gehalten. Jedoch weist die Oberfläche von Nanopartikeln, die mittels mechanischem Legieren synthetisiert wurden, eine hohe Anzahl an Defekten wie z.B. Fehlordnungen, Fehlstellen und Leerstellen auf.¹³⁷

Die Synthese der Pyrit-Nanopartikel erfolgte hierbei nach Arbeiten von *Jiang et al.* und *Chin et al.*^{154,155} Hierzu wurden die gewünschten Mengen der elementaren Ausgangsstoffe Eisen, Schwefel sowie der Dotanten in einen ausgeheizten 12,5 ml Edelstahlmahlbecher eingewogen. Die Ansatzgröße lag bei 1,6 g Produkt und somit bei einer typischen Einwaage von 0,745 g Eisen und 0,855 Schwefel im Falle des undotierten Pyrits. Für den Mahlprozess wurden vier Edelstahl-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet, um ein Pulver-zu-Kugelverhältnis von 1:10 zu gewährleisten. Um eine Oxidation der Produkte zu verhindern, wurde der Mahlbecher anschließend in einem Exsikkator mehrfach evakuiert und mit Argon gespült. Die mit Argon gefüllten Mahlbecher wurden anschließend in einer *Retsch PM100* oder *PM 200* eingespannt. Der Mahlprozess erfolgte anschließend über einen Zeitraum von 72 Stunden bei 450 Umdrehungen pro Minute. Alle Chemikalien wurden hierbei über *Sigma-Aldrich* bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Das entstandene Produkt wurde infolge mit ca. 1 g (30 mmol) Schwefel vermengt und in ein Porzellanschiffchen überführt. Das Porzellanschiffchen wurde nachfolgend in einem Quarzrohr unter einem leichten Argonstrom über 4 Stunden auf 350 °C erhitzt. Das Pulver wurde abschließend unter Argon zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

9.3 Herstellung der Presslinge

Die Presslinge wurden über ein uniaxiales Heißpressverfahren senkrecht zur Scheibenoberfläche hergestellt. Hierzu wurden 350 - 400 mg des gewünschten Pulvers in ein Presswerkzeug der Firma *Weber* eingefüllt und bei Raumtemperatur 10 Minuten bei 80 kN gepresst. Anschließend wurde die Temperatur auf 250 °C erhöht und die Kompaktierung 5 Minuten bei 35 kN fortgesetzt. Um eventuelle Oxidationen an der Oberfläche der Presslinge zu minimieren und ein temperaturstabiles Verhalten während der anschließenden temperaturabhängigen Folgemessung (Wärmeleitfähigkeit, elektrischen Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient) zu gewährleisten, wurden die Presslinge erneut thermisch behandelt. Hierzu wurden die Presslinge in ein Porzellanschiffchen gestellt und dieses mit einer so

geringen Menge an Schwefel befüllt, dass die Presslinge auch bei erhöhter Temperatur sich nicht in direktem Kontakt mit einer Schwefelschmelze befinden. In ein zweites Porzellanschiffchen wurde ferner eine Menge von ca. 0,5 g (15 mmol) Schwefel eingewogen. Sowohl das Schiffchen mit den Presslingen als auch das zweite mit Schwefel gefüllte Schiffchen wurden dann erneut in ein Quarzglasrohr überführt und bei einer Temperatur von 350 °C über einen Zeitraum von 30 Minuten unter einem Argonstrom erhitzt. Der vom zweiten Schiffchen erzeugte Schwefeldampf wurde somit über die Presslinge geführt, um einen Verlust an Schwefel durch Abdampfen aus dem Pressling zu verhindern. Des Weiteren konnten auf diesem Wege eventuelle Oxidationsprodukte erneut zu Pyrit transformiert werden. Die so erstellten Presslinge hatten einen Durchmesser von ca. 1,2 cm und eine Dicke 0,8 bis 1,0 mm. Die Dichte sämtlicher Presslinge bestehend aus undotiertem oder dotiertem Pyrit lag zwischen 91- 95% der kristallographischen Dichte.

10 Thermoelektrische Charakterisierung der Nanopulver-Presslinge

Da die elektronischen Eigenschaften des synthetisierten Pyrits stark von der exakten Schwefelstöchiometrie beeinflusst werden, wurden mehrere Synthesen von undotiertem Pyrit durchgeführt. Zudem forderte die Bestimmung des Einflusses von Dotanten auf die thermoelektrischen Eigenschaften eine möglichst exakte Bestimmung der Einflussnahme der Schwefelstöchiometrie auf eben diese. Dies gilt insbesondere für die gewählte Synthesemethode, da die exakte Einstellung der Schwefelstöchiometrie nicht als trivial einzuschätzen ist. Die hieraus gewonnenen Informationen lieferten die Basis für die Synthese mit ausgewählten Dotanten und deren thermoelektrischer Charakterisierung.

10.1 Strukturelle Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie des undotierten Pyrits

Alle gezeigten Pulverdiffraktogramme zeigen die Reflexe von phasenreinem Pyrit (Abbildung 10-1). Jedoch ist offensichtlich, dass die durch die Synthese erzeugten Nanopulver geringe Reflexverschiebungen gegeneinander aufweisen. Diese Verschiebung der Reflexlage wurde in einem Inset anhand des (113)-Reflexes vergrößert dargestellt.

Der Reflexverschiebung liegt eine geringe Differenz der zur Synthese verfügbaren Menge an Schwefel zugrunde. Zwar handelt es sich bei allen Ansätzen um die formal gleiche Einwaage an Schwefel, jedoch ist die tatsächliche Menge des Schwefels, der während der Synthese zu Verfügung steht, leicht unterschiedlich. Der Grund hierfür ist die vergleichsweise geringe Dichte bei hohem Volumenanteil im Reaktionsgefäß. Durch die Rotation der Kugeln im Mahlbecher kommt es zu einer Aufwirbelung des elementaren Schwefels, welcher sich dann teilweise zwischen dem Mahlbecher und dem Deckel des Mahlbechers ablagert. Das Umlaufen des vollen Umfangs des Mahlbechers durch eine Mahlkugel führt anschließend zu einer teilweisen Verdichtung des dortigen Schwefels und damit zur Ausbildung eines Schwefelrandes am oberen Rand des verschlossenen Mahlbechers. Der hierdurch ausgebildete Schwefelrand führt zu einer Differenz der tatsächlich für die Synthese zur Verfügung stehenden Menge an Schwefel von etwa 20 bis 80 mg gegenüber der Einwaage von 0,855 g Schwefel.

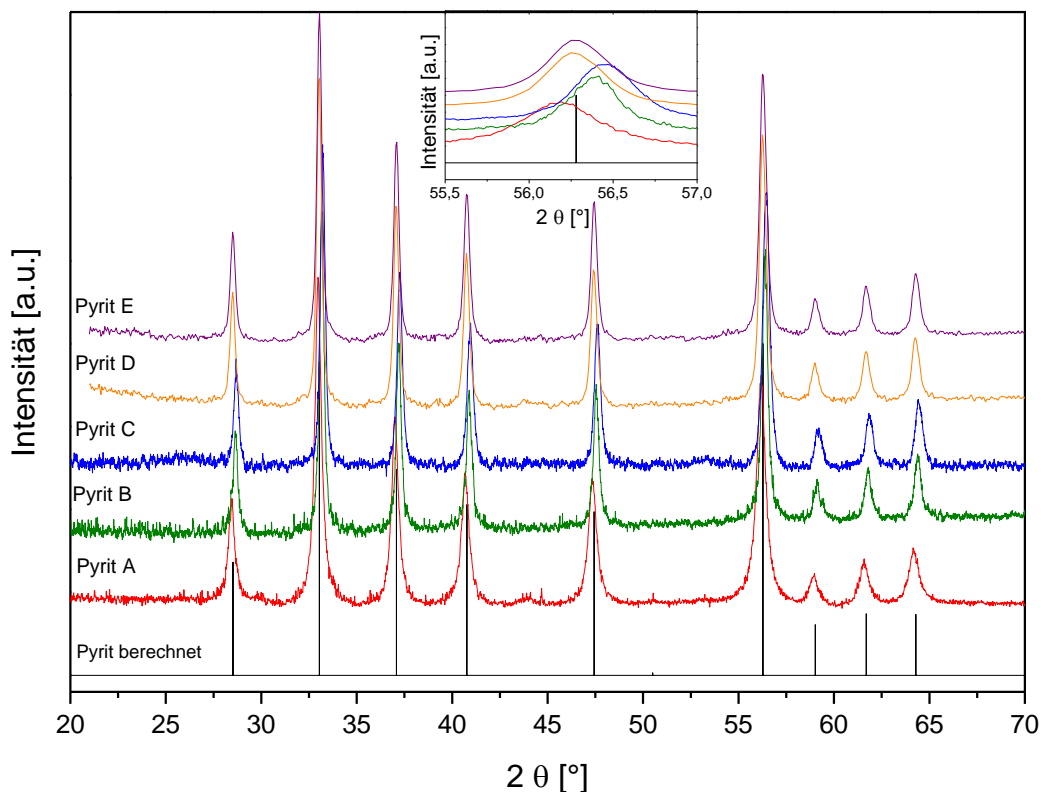


Abbildung 10-1 Pulverdiffraktogramme von fünf undotiertem Pyrit-Nanopulvern Pyrit A - E. Das berechnete Diffraktogramm wurde PDF 98-010-9377 entnommen.¹⁵⁶ Alle Synthesen wurden mit einer nahezu exakt gleichen Einwaage an Schwefel durchgeführt (Differenz $\pm 0,0005$ g). Das Inset zeigt die Verschiebungen des zweiten Hauptreflexes bei etwa $56^\circ 2\theta$ ((113)-Reflex).

Einfluss der erhöhten Schwefeleinwaage auf die Synthese

Um den durch die Ausbildung des Schwefelrings entstandenen Verlust kompensieren zu können, wurde die Einwaage des Schwefels in zwei getrennten Synthesen gezielt um ± 2 gew.% gegenüber einer stöchiometrischen Einwaage variiert. Unter Einbeziehung des entstandenen Schwefelrandes am Mahlbecher ergibt sich zwischen beiden Synthesen eine Differenz der tatsächlich eingebauten Menge Schwefel von in Summe etwa 3 gew.% Schwefel. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme weisen hierbei eine geringe Verschiebung des (113)-Reflexes um $0,07^\circ 2\theta$ auf (Abbildung 10-2). Jedoch zeigte sich, dass die verringerte Einwaage von Schwefel neben einer Verschiebung der einzelnen Reflexlagen zu einer niedrigeren integralen Reflexbreite und einer erhöhten Kristallit-Verspannung führte. Die Pyrit-Probe mit einer um 2 gew.% erhöhten Schwefeleinwaage zeigte eine integrale Reflexbreite von $0,707^\circ 2\theta$ des (113)-Reflexes. Die mittlere Kristallit-Verspannung lag bei 0,33%. Im Vergleich dazu besaß die Pyrit-Probe mit einer um 2 gew.% verringerten Schwefeleinwaage eine integrale Reflexbreite von $0,537^\circ 2\theta$ des (113)-Reflexes. Die mittlere Kristallit-Verspannung ist mit einem Wert von 0,20% vergleichsweise niedrig. Die

Kristallitgrößen unterschieden sich marginal, 48 nm für die -2 gew.% Schwefel-Probe und 43 nm für die +2 gew.% Schwefel-Probe.

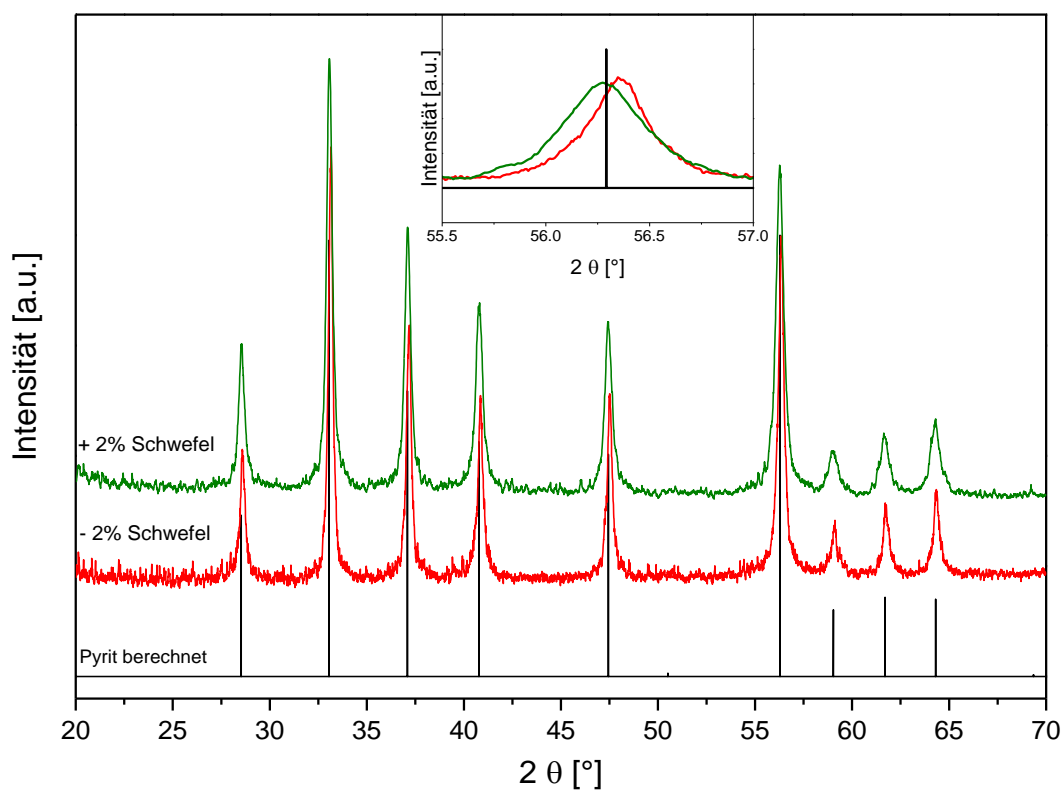


Abbildung 10-2 Röntgendiffraktogramme der nicht stöchiometrisch eingewogenen Pyrit-Proben. Die Verschiebung der Reflexlage der Synthese mit einem Schwefelunterschuss bzw. Schwefelüberschuss ist im Inset vergrößert dargestellt.

Ein Vergleich der +2 gew.% Schwefel-Probe mit anderen synthetisierten Pyrit-Proben lässt jedoch keine eindeutige Korrelation zwischen der Kristallit-Verspannung und der zugegebenen Menge an Schwefel zu. Allerdings weisen jene Proben mit einer Reflexlage nahe der Literatur im Mittel eine geringere Verspannung auf. Diese lässt sich auf eine geringere Defektkonzentration aufgrund einer geringeren Anzahl an Schwefelleerstellen (V_S), zurückführen. Damit stimmen die Beobachtungen mit den Beobachtungen der Reflexverschiebung in unterstöchiometrischem Pyrit von *Fiechter et al.* und *Birkholz et al.* überein.^{35,157} Die eingehende Untersuchung von *Ellmer et al.* zeigte jedoch, dass die von *Fiechter et al.* und *Birkholz et al.* gemachten Beobachtungen nicht unproblematisch sind und daher nicht als Referenzen bezüglich einer tatsächlichen Zuordnung der Reflexlage zu einer speziellen Schwefelstöchiometrie verwendet werden sollten.¹⁵⁸ Aufgründessen wurde eine auf der Rietveld-Verfeinerungen beruhende Berechnung der kristallographischen Dichte durchgeführt. Allerdings lieferte auch diese Bestimmung der Dichte der synthetisierten Nanopartikel keinen eindeutigen Hinweis, da die berechneten Dichten von 5 synthetisierten Pyrit-Nanopulvern im Bereich von 5,00 bis 5,01 g/cm³ lagen und damit geringfügig niedriger

sind als die Angaben in der Literatur mit $5,02 \text{ g/cm}^3$.¹⁵⁶ Aufgrund der zugegebenen Mengen an Schwefel während der Synthesen liegt allerdings die Annahme einer Korrelation der Reflexverschiebung mit der Stöchiometrie nahe und daher erfolgt die Bezeichnung der Synthesen für die Bestimmung der thermoelektrischen Parameter in Form von (-S)-, (+S)- und (S)-Presslingen.

Einfluss des Temperns unter einer schwefelhaltigen Atmosphäre

In einem zweiten Schritt wurden die Pulver, um eventuell entstandene Fremdphasen umzuwandeln bzw. um Oberflächendefekte, welche durch das mechanische Legieren eingebracht wurden, zu minimieren, unter einer Schwefel-Atmosphäre bei 375 °C 2 Stunden getempert und erneut röntgenografisch untersucht. Der Einfluss dieses zweiten Schrittes auf die Lagen der Pyrit-Reflexe war dabei von besonderem Interesse, da auch hiermit die Stöchiometrie der Nanopartikel beeinflusst werden kann. In Abbildung 10-3 sind exemplarisch die Pulverdiffraktogramme einer Probe vor und nach dem Tempern gezeigt.

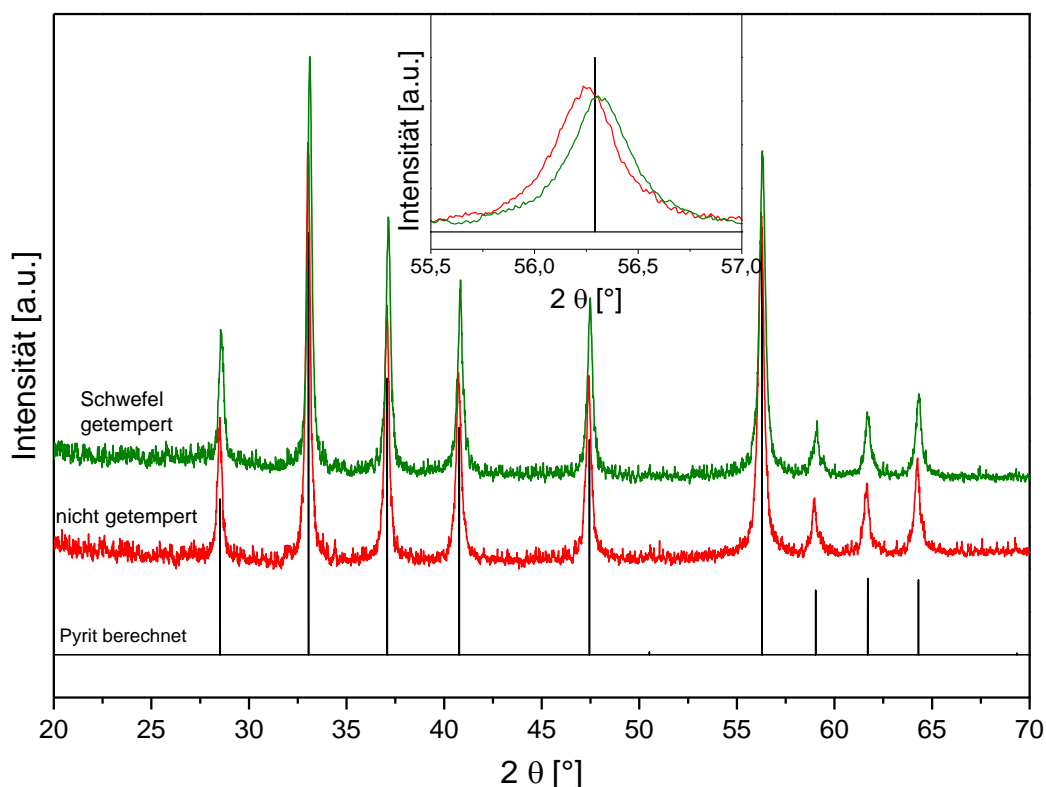


Abbildung 10-3 Verschiebung des (113)-Hauptreflexes durch das Tempern des Nanopulvers mit Schwefel bei 375 °C .

Die gezeigten Pulverdiffraktogramme weisen keine deutliche Differenz zueinander auf und in beiden Fällen ist keine Nebenphase zu identifizieren. Im gezeigten Inset ist jedoch eine leichte Verschiebung durch das Tempern zu erkennen. Die nicht getemperte Probe zeigt ein Maximum

des (113)-Reflexes bei $56,255^\circ 2\theta$. Durch das Tempern mit Schwefel verschiebt sich der Reflex geringfügig auf $56,310^\circ 2\theta$. Die Verschiebung der Reflexlage beträgt damit $0,055^\circ 2\theta$ zu höheren Winkeln, was einer Verkleinerung der Elementarzelle entspricht. Es liegt die Annahme nahe, dass die gewählte Temperatur von 375°C für das Tempern mit Schwefel zu hoch ist, da eine Verschiebung zu höheren Winkeln für einen Ausbau von Schwefel aus dem Kristallgitter spricht. Daher wurde die Temperatur, wie bereits in Kapitel 9.2 erwähnt, auf 350°C verringert und die Zeit des Tempervorgangs erhöht. In Abbildung 10-4 sind die exemplarischen Pulverdiffraktogramme von Mangan-dotiertem Pyrit nach einem Tempervorgang über 48 Stunden bei 350°C gezeigt. Im Inset ist deutlich zu sehen, dass auch nach 48 Stunden keine relevante Verschiebung der Reflexlagen auftritt. Auf die Fremdreﬂexe in den Pulverdiagrammen wird in Kapitel 11.1 genauer eingegangen.

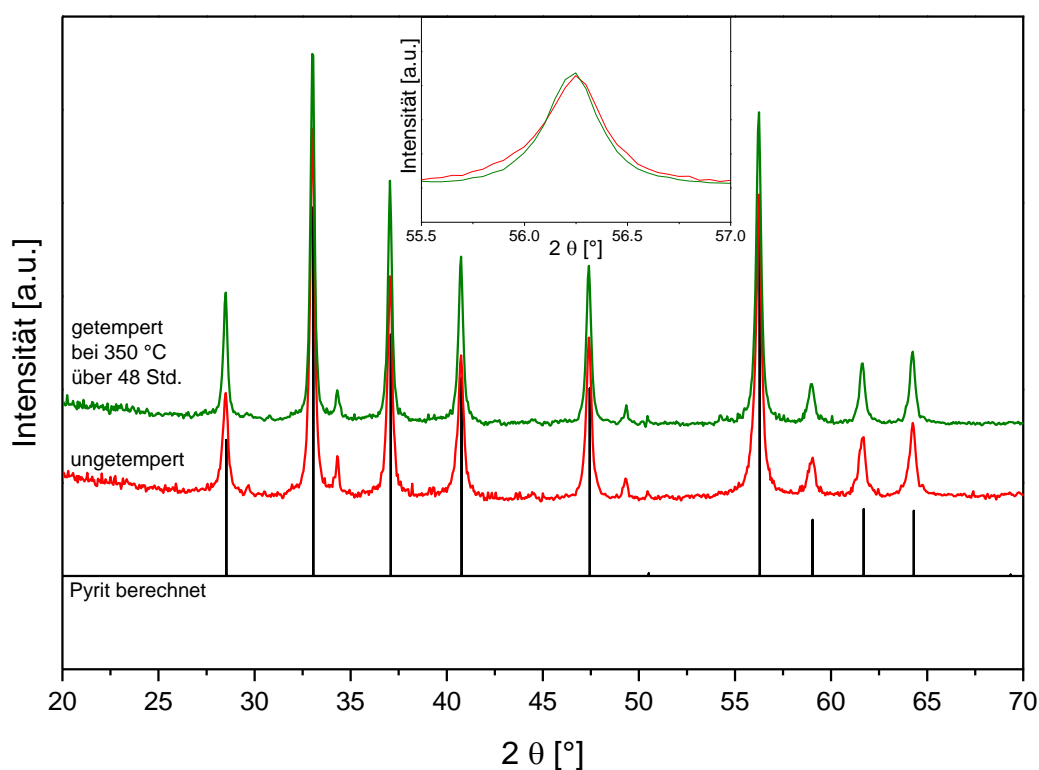


Abbildung 10-4 Pulverdiffraktogramme von 5 mol% Mangan-dotiertem Pyrit vor dem Tempern und nach einem Tempervorgang über 48 Stunden bei 350°C .

Williamson-Hall-Auftragung des undotierten Pyrits

Aus der Williamson-Hall-Auftragung (Abbildung 10-5) ergeben sich die in der Tabelle 4 gezeigten Kristallitgrößen und -verspannungen. Mit Hilfe einer Profil-Anpassung nach Pawley wurden über das gesamte Pulverdiffraktogramm die integralen Halbwertsbreiten und Gitterabstände der Reflexe erhalten. Um die Differenz zwischen der Scherrer-Gleichung und

dem Williamson-Hall-Plot aufzuzeigen, wurden die Kristallitgrößen nach Scherrer sowie die berechnete Scherrer-Konstante ebenfalls mit aufgeführt.

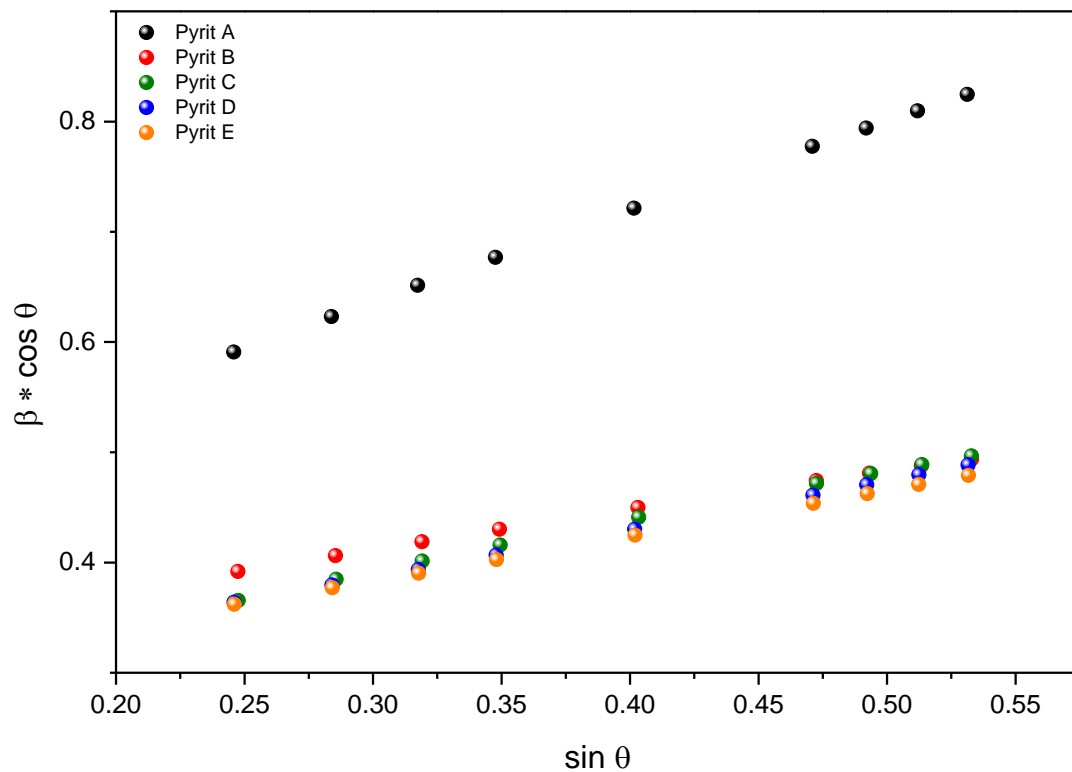


Abbildung 10-5 Williamson-Hall Plot der undotierten Pyrit-Nanopulver. Mittels linearer Regression ist aus dem y-Achsenabschnitt die Kristallitgröße zuerkennen. Aus der Steigung kann die Kristallit Verspannung berechnet werden.

Tabelle 4 Aus der Williamson-Hall-Auftragung erhaltene Kristallitgröße und -verspannung des nicht dotierten Pyrits. Im Vergleich dazu die Kristallitgröße nach Scherrer sowie die berechnete Scherrer-Konstante aus der Pawley-Anpassung.

Proben Bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer des (113)-Reflexes	Scherrer Konstante aus dem Pawley-Fit des (113)-Reflexes
Pyrit A	32	0,40	13	0,64
Pyrit B	39	0,17	25	0,67
Pyrit C	49	0,22	26	0,69
Pyrit D	48	0,20	27	0,69
Pyrit E	47	0,19	28	0,69

Anhand der gezeigten Differenzen zwischen den Kristallitgrößen ist die große Einflussnahme der Kristallit-Verspannung und der Einfluss der Streuung der Partikelgröße auf die Halbwertsbreite und damit auf die Partikelgröße aus der Scherrer-Gleichung ersichtlich.

TEM Untersuchung des undotierten Pyrits

Alle elektronenmikroskopischen Aufnahmen der synthetisierten Pyrit-Nanopartikel zeigten ein nahezu identisches Bild. In Abbildung 10-6 ist eine beispielhafte Aufnahme von undotiertem Pyrit aus der Kugelmühlen-Synthese gezeigt. Die synthetisierten Nanopartikel bilden große Agglomerate mit einer breiten Größenverteilung aus. Die Partikeldurchmesser liegen bei allen Synthesen in etwa zwischen 10 und 300 nm. Um die mittlere Partikelgröße aus den TEM-Aufnahmen zu bestimmen, wurden mindestens 100 Partikel aus verschiedenen Bereichen des Drahtnetzes ausgezählt. Die erhaltene mittlere Partikelgröße von in diesem Fall 40 nm stimmt gut mit der röntgenographisch bestimmten Partikelgröße überein.

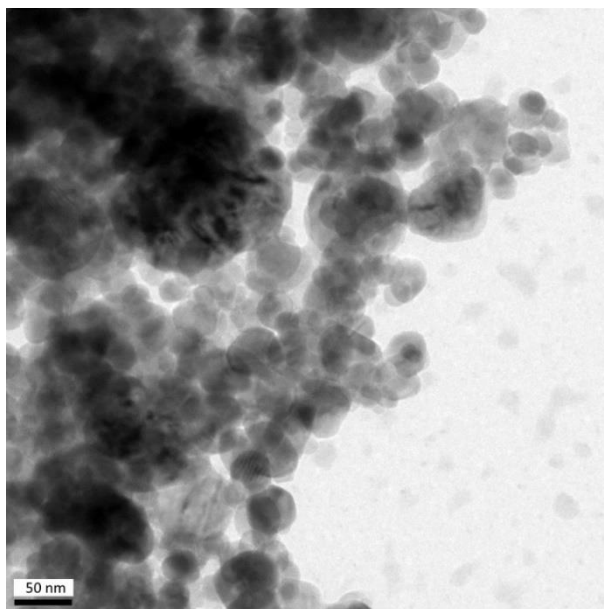


Abbildung 10-6 TEM-Aufnahme des aus der Kugelmühle erhaltenen undotierten Pyrits. Die große Streuung der Partikeldurchmesser ist gut zu erkennen.

Eine in Abbildung 10-7a gezeigte Elektronenstrahlbeugung sowie die HR-TEM-Aufnahme (Abbildung 10-7b) zeigt die hohe Kristallinität der synthetisierten Pulver. Auch sind in der HR-TEM-Aufnahme nicht bei allen Partikeln Inhomogenitäten im Inneren des Kristallits zu erkennen. Der Partikel im oberen Bereich der Aufnahme zeigt allerdings eine Unterbrechung der Netzebenen, was für die Ausbildung einer Versetzung spricht. In der Vergrößerung zeigen sich am linken Rand des Nanopartikels eine Stufenbildung sowie ein verhältnismäßig dicker amorpher Rand. Beides spricht für eine starke mechanische Belastung der Kristallstruktur und einer damit einhergehenden hohen Defektkonzentration.

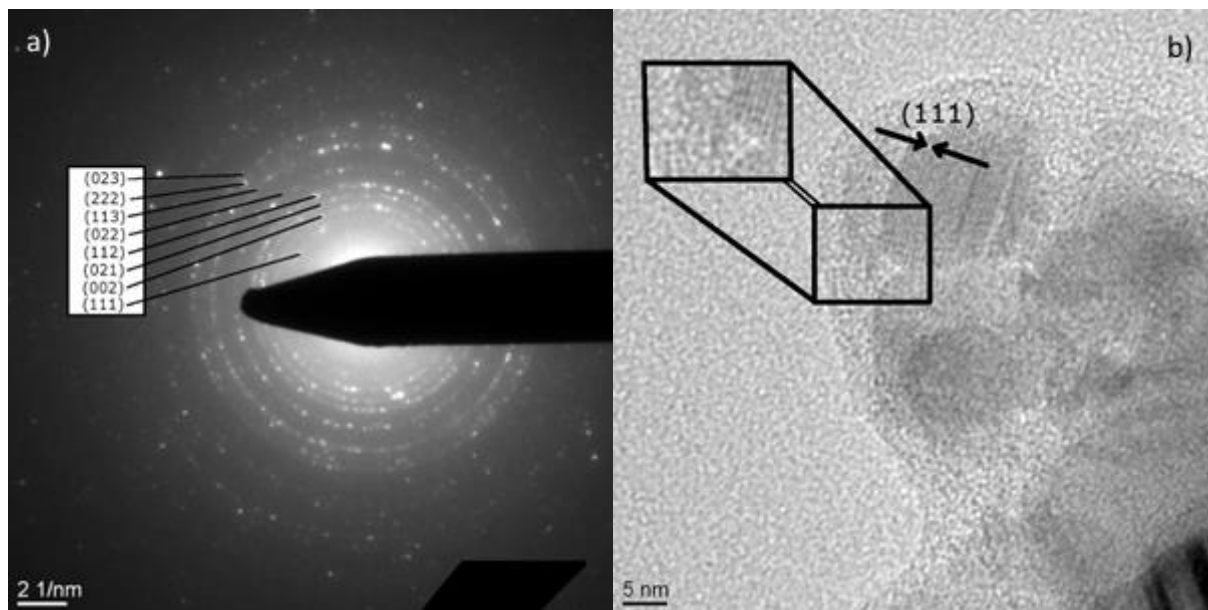


Abbildung 10-7 a) Aufnahme der Elektronenbeugung an undotiertem Pyrit-Nanopulver. Die Beugungsringe können den jeweiligen Abständen der Netzebenen zugeordnet werden. b) HR-TEM-Aufnahme eines undotierten Pyrit-Nanopartikels. Im Inset ist Vergrößert die (111)-Netzebene von Pyrit hervorgehoben. Am Rande des Nanopartikels zeigt sich zudem eine Stufenbildung sowie die Ausbildung einer amorphen Grenzschicht mit einer Dicke von etwa 3,5 nm.

Werden die einzelnen Methoden zur Bestimmung der Partikel bzw. Kristallitgröße verglichen, so zeigt sich die größte Abweichung bei der Scherrer-Methode. Ein Grund hierfür ist die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Kristallit-Verspannung sowie der Scherrer-Konstante K . Die große Differenz der berechneten Scherrer-Konstante zu der sonst üblicherweise verwendeten Annahme ($K \sim 0,9$) liefert einen weiteren Hinweis auf die enorme Streuung der Partikelgrößen im synthetisierten Nanopulver.¹⁵⁹

XPS Studien des undotierten Pyrits

Um genauere Aussagen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit machen zu können, wurde die Oberflächenstruktur der Pyrit-Nanopartikel bestimmt. Die Annahme einer oberflächenkontrollierten elektrischen Leitfähigkeit wurde bereits in früheren Arbeiten gemacht und *Limpinsel et al.* konnten diese Annahme für n -Typ Pyrit-Einkristalle bestätigen.¹⁶⁰

In Abbildung 10-8 ist ein Teil der XPS-Messung von synthetisiertem Pyrit gezeigt, welche sich hier auf die Zuordnung der beobachteten Peaks auf die jeweiligen Schwefelspezies konzentriert. Die Anwesenheit des Sulfats ist auf die Probenpräparation an Luft zurückzuführen.

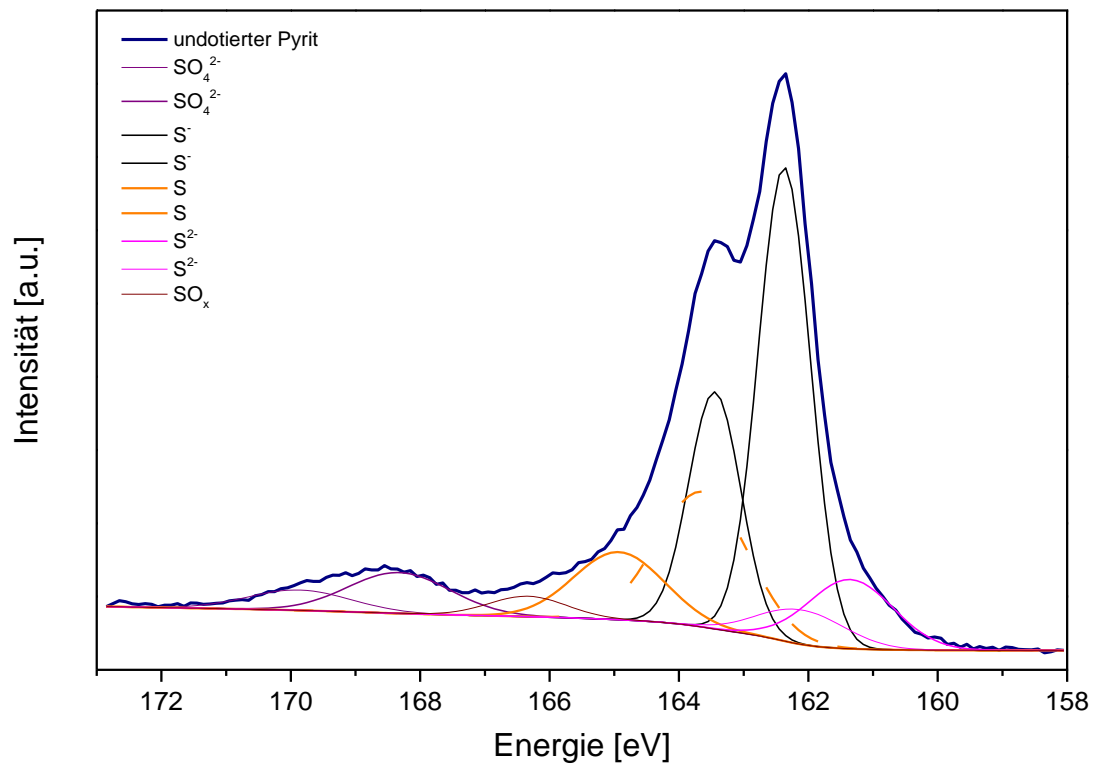
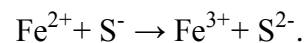


Abbildung 10-8 XPS Spektrum des undotierten Pyrits.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die Spaltung eines Pyrit-Einkristalls zur Bildung einer nicht gesättigten Oberfläche durch Spaltung einer S_2 -Hantel führt.¹⁶¹ Auf der Oberfläche sind für kurze Zeit S^{1-} -Ionen nachweisbar, die über Kompensationsprozesse zur Bildung von S^{2-} -Ionen führen.^{30,31,162} Dabei kommt es zur Bildung von Fe^{3+} -Ionen über



Weitere Oxidationsprozesse an Luft führen zur Bildung von diversen Schwefelspezies wie beispielsweise $S_2O_3^{2-}$, $S_{2x}^{(2x-n)-}$, SO_3^{2-} und SO_4^{2-} .¹⁶¹

Im Falle der durchgeführten XPS-Messung an kugelmahlenem Pyrit wurden die in Tabelle 5 gezeigten Oxidationsprodukte auf der Oberfläche identifiziert.

Tabelle 5 Relative Zusammensetzung der undotierten Pyrit-Nanopartikel. Die hohe Konzentration an elementarem Schwefel resultiert vermutlich aus dem Tempern der Pulver in einer Schwefelatmosphäre, was zu einer Adsorption des Schwefels an der Oberfläche der Nanopartikel führte.

Komponente	Relative Zusammensetzung (%)
S^{2-}	12
S_2^{2-}	52
S	25
Polysulfide und Polyoxide	2
SO_4^{2-}	9

Die beobachtete Zusammensetzung der Oberfläche weist besonders in der Konzentration der S^{2-} -Ionen einen signifikanten Unterschied zu den von *Schaufuß et al.* publizierten Intensitäten auf.¹⁶¹ Ein wesentlicher Grund hierfür ist die gewählte Synthesemethode, die zu einem wesentlich höheren Anteil an gebrochenen Schwefelanteln führen dürfte als das einfache Spalten eines Pyrit-Einkristalls. Der Nachweis von Sulfat an der Oberfläche zeigt, dass Pyrit schon nach kurzer Zeit an Luft oxidiert. Das Tempern der Pyrit-Nanopartikel mit Schwefel ist daher als wichtiger Teilschritt anzusehen, weil hierdurch eventuelle Oxidationsprodukte erneut in Pyrit überführt werden können und die Oxidationsempfindlichkeit der Nanopartikel an Luft verringert werden kann.¹⁶²

10.2 Thermogravimetrische Untersuchungen des undotierten Pyrits

Um die thermische Beständigkeit des synthetisierten Pyrits zu untersuchen, wurde eine Simultane thermische Analyse (STA) durchgeführt. Hierzu wurde kommerziell erhältlicher Pyrit mit einer Partikelgröße im μm -Bereich mit dem synthetisch hergestellten Pyrit mit einer Partikelgröße im nm-Bereich verglichen. In Abbildung 10-9 sind die Massenverluste beider Messungen gezeigt.

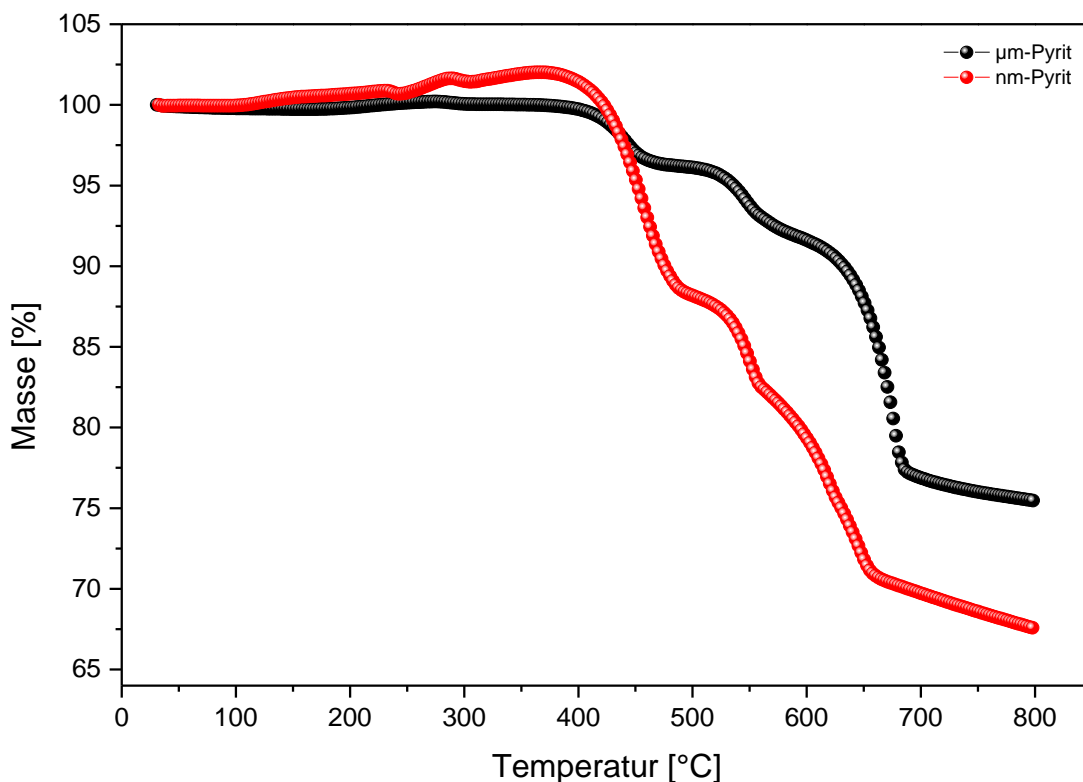


Abbildung 10-9 STA-Messung von undotiertem Pyrit. Der Kommerziell erworbene Pyrit zeigt hierbei eine mittlere Partikelgröße im μm -Bereich, während der synthetisch hergestellte Pyrit eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 40 nm besitzt.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, zeigt die thermogravimetrische Untersuchung des Pyrits gemäß der Literatur eine Abhängigkeit von der Partikelgröße auf.¹⁶³

Hierbei zeigt sich, dass der kommerziell erworbene Pyrit (μm -Pyrit) im Vergleich zum synthetisch hergestellten Pyrit (nm-Pyrit) zu Beginn keine Massenzunahme aufweist. Die Massenzunahme des nm-Pyrits ist auf die erhöhte Reaktivität der Oberflächenatome und -verbindungen mit dem Luftsauerstoff zurückzuführen. Mit Erhöhung der Temperatur zeigt der kommerziell erworbene Pyrit (μm -Pyrit) ab ca. 405 °C einen Massenverlust, während dieser beim synthetischen Pyrit (nm-Pyrit) bereits bei ca. 380 °C einsetzt. Des Weiteren ist bei dem μm -Pyrit ein zweistufiger Massenverlust erkennbar, welcher in der Literatur auf zwei

unterschiedliche Arten interpretiert wird. Zum einem als Abbaureaktionen von einzelnen Schwefel-Oberflächenatomen oder Schwefeldimeren und zum anderen als Zersetzungsreaktionen von Oberflächensulfaten.^{60,163,164} Auch ist auffällig, dass der Massenverlust des nm-Pyrits wesentlich ausgeprägter ist als der des μm -Pyrits. Der Massenverlust des μm -Pyrits beläuft sich auf etwa 23%, während der nm-Pyrit einen Massenverlust von ca. 29% aufweist. Die theoretische Umsetzung von Pyrit zu Pyrrhotit (Fe_9S_{11}) entspricht hierbei einem Massenverlust von etwa 21%. Der Abbau von Pyrit zu Troilit (FeS) würde hingegen einem Massenverlust von ca. 27% entsprechen. Im Falle des μm -Pyrits scheint damit eine Zersetzung zum Pyrrhotit zu erfolgen, während die Zersetzung des nm-Pyrits jedoch auf Troilit als Produkt schließen lässt. Die Beobachtungen bezüglich der bevorzugten Zersetzungsprodukte von Pyrit mit unterschiedlichen Partikelgrößen werden durch die Beobachtungen von *Shkodin et al.* unterstützt.¹⁶³ In beiden Fällen erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 700 °C bzw. 650 °C die Bildung eines Gemisches bestehend aus Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) in jeweils unterschiedlichen Massen Verhältnissen.

Wesentlich für diese Arbeit ist allerdings der Beginn der thermischen Zersetzung bzw. der Beginn des Schwefelverlusts des synthetisch hergestellten Pyrits. Auf Grundlage des Massenverlusts wurde die maximale Einsatz- bzw. Messtemperatur für die *XFA 500* und die *LSR 3* auf maximal 330 °C beschränkt.

10.3 Elektronische Eigenschaften des undotierten Pyrits

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen, oben bereits angesprochenen Änderungen in den kristallographischen Eigenschaften bezüglich ihres Einflusses auf die elektronischen Eigenschaften charakterisiert. Hierzu gehören neben den Einflüssen der Stöchiometrie auch die Einflüsse der thermischen Behandlung der Pyrit-Presslinge. Abschließend werden Mittelwerte der thermoelektrischen Parameter auf Grundlage der zuvor durchgeführten Charakterisierungen erstellt. Dies geschieht, um einen Vergleich zwischen den dotierten Pyrit-Nanopulvern und undotierten Pyrit-Nanopulvern gewährleisten zu können. Zudem erlaubt das gewählte Vorgehen die für die Dotierung zugrunde gelegten Syntheseansätze jeweils nach Art der Synthese zu modifizieren und anzupassen.

10.3.1 Die elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der (113)-Reflexlage

Da die Schwefelkonzentration der Nanopartikel nicht exakt bestimmt werden konnte, wurde die Verschiebung der Reflexe in den synthetisierten nanoskaligen Pulvern als Basis übernommen. Aufgrund der unbekannten Stöchiometrie der synthetisierten Pulver wird aufgrund der in Kapitel 10.2 gemachten Annahmen davon auszugehen, dass das stöchiometrische Verhältnis im direkten Zusammenhang zur Reflexlage steht. Die Messung der elektronischen Eigenschaften erfolgte im Temperaturbereich von 30 °C bis 330 °C im Abstand von 50 °C.

Im Folgenden werden die Pulver mit einem Reflexmaximum des (113)-Reflexes aus Abbildung 10-1 rechter Hand der Referenz als (–S)-Pressling (entspricht Pyrit A), nanoskalige Pulver mit einem Reflexmaximum linker Hand der Reflexlage der Referenz als (+S)-Pressling (entspricht Pyrit B) und nanoskalige Pulver mit Reflexmaxima nahe der Reflexlage der Referenz mit (S)-Pressling (Pyrit D) bezeichnet.

10.3.2 Einfluss der Schwefeleinwaage auf die elektronischen Eigenschaften

In Abbildung 10-10 werden die Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeiten von der Reflexlage sowie der Temperatur gezeigt.

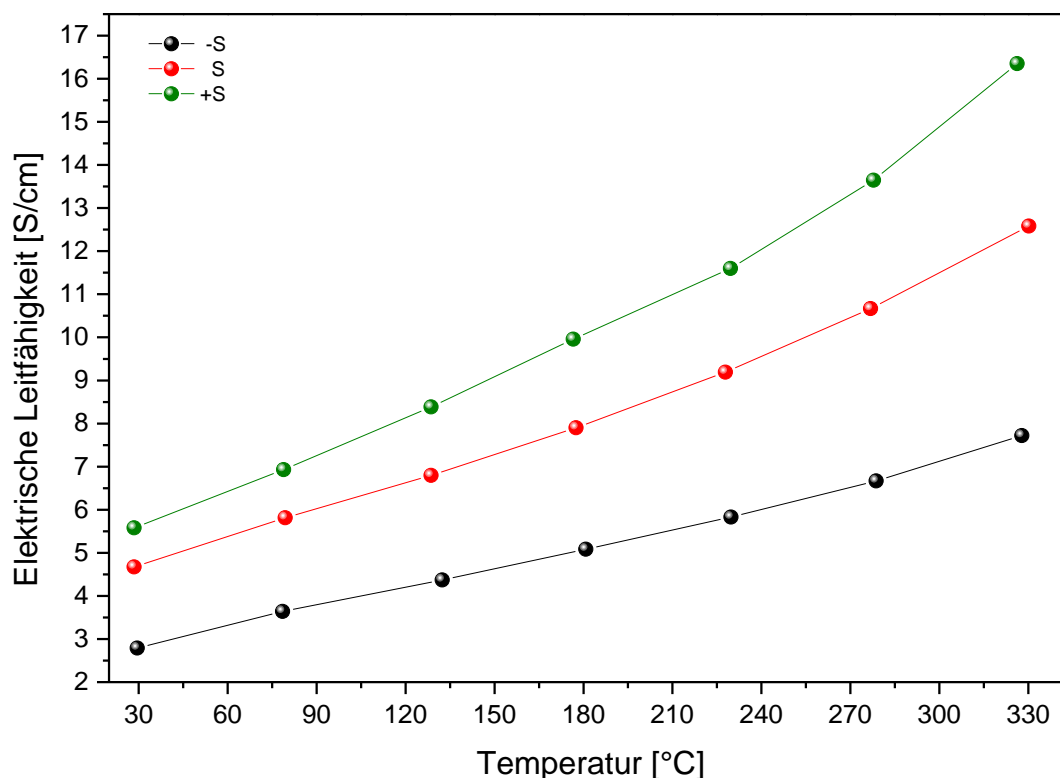


Abbildung 10-10 Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Presslinge, bestehend aus undotiertem Pyrit, synthetisiert mit unterschiedlich hohen Schwefeleinwaagen. Die Abbildung zeigt die bestimmten, elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die elektrische Leitfähigkeit des Presslings mit einem niedrigeren Schwefelgehalt besitzt mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 2,8 S/cm bei Raumtemperatur einen deutlich niedrigeren Wert als der Pressling mit einer leicht überstöchiometrischen Schwefelkonzentration. Der schwefelreichere Pyrit zeigt hierbei eine elektrische Leitfähigkeit von 5,6 S/cm bei Raumtemperatur. Der Pressling, bestehend aus einem Pyrit-Pulver mit einer Reflexlage nahe des Literaturwertes, zeigt unterdessen eine elektrische Leitfähigkeit von 4,7 S/cm auf. Damit liegt die elektrische Leitfähigkeit dieser Probe etwa 1 S/cm unterhalb des (+S)-Presslings und

etwa 2 S/cm oberhalb des (-S)-Presslings. Alle Presslinge zeigen einen für einen Halbleiter erwarteten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Aufgrund der beobachteten elektrischen Leitfähigkeiten erscheint es daher sinnvoll, dass die in Folge synthetisierten Pyrit-Nanopulver einen leicht erhöhten Schwefelgehalt bei der Einwaage aufweisen sollten, um eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit der Presslinge zu gewährleisten.

10.3.3 Einfluss der Schwefeleinwaage auf den Seebeck-Koeffizienten

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Reflexlage bzw. der Schwefelkonzentration ist in Abbildung 10-11 zu sehen.

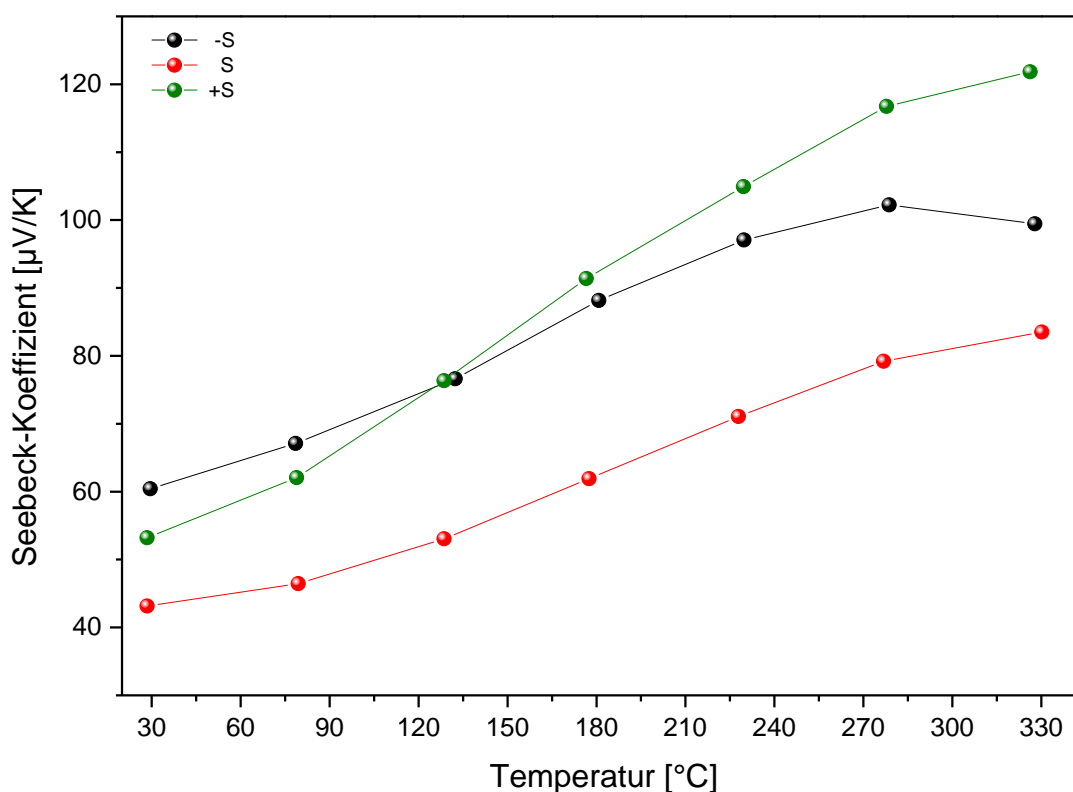


Abbildung 10-11 Einfluss der Schwefelstöchiometrie auf den Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich von 30 °C bis 330 °C.

Der Seebeck-Koeffizient des (+S)-Presslings weist bei Raumtemperatur einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten (53 $\mu\text{V/K}$) als der (-S)-Pressling (60 $\mu\text{V/K}$) auf. Mit ansteigender Temperatur wird dies allerdings kompensiert, sodass bei einer Temperatur oberhalb von 130 °C der Seebeck-Koeffizient des (+S)-Presslings stärker ansteigt als der des (S)-Presslings. Der maximale Seebeck-Koeffizient des undotierten Pyrits in Höhe von 122 $\mu\text{V/K}$ bei 330 °C wurde von dem schwefelreichen Pyrit-Pressling erreicht. Der (-S)-Pressling erreicht bei 330 °C einen Seebeck-Koeffizienten von 102 $\mu\text{V/K}$, während der (S)-Pressling einen maximalen Seebeck-

Koeffizienten von $84 \mu\text{V/K}$ bei 330°C aufweist. Interessant ist hierbei, dass die erreichten Maxima des Seebeck-Koeffizienten sowohl bei dem (+S)-Pressling als auch bei dem (S)-Pressling bei jeweils 330°C erreicht werden, während der (-S)-Pressling mit einem verringerten Schwefelgehalt das Maximum bereits bei 280°C erreicht. Ein Grund hierfür ist der erhöhte Einfluss einer gebildeten FeS-Phase auf der Oberfläche, welche einen bei diesen Temperaturen wesentlich niedrigeren Seebeck-Koeffizienten von etwa $20 \mu\text{V/K}$ besitzt.¹⁶⁵

10.3.4 Einfluss der Schwefelzugabe auf den Leistungsfaktor

Für die Presslinge mit einem unterschiedlichen Schwefelgehalt ergibt sich die in Abbildung 10-12 gezeigte Temperaturabhängigkeit des aus den Messungen berechneten Leistungsfaktors. Der Einfluss des höheren Seebeck-Koeffizienten bei einer gleichzeitig erhöhten elektrischen Leitfähigkeit für den Pressling mit einem leicht erhöhten Schwefelgehalt (+S) ist signifikant. Der (+S)-Pressling zeigt im gesamten Temperaturbereich den höchsten Leistungsfaktor, der bei einer Temperatur von 330°C mehr als das Doppelte des vermutlich stöchiometrischen Pyrit-Presslings (S) bzw. des defizitären Falls (-S) aufweist.

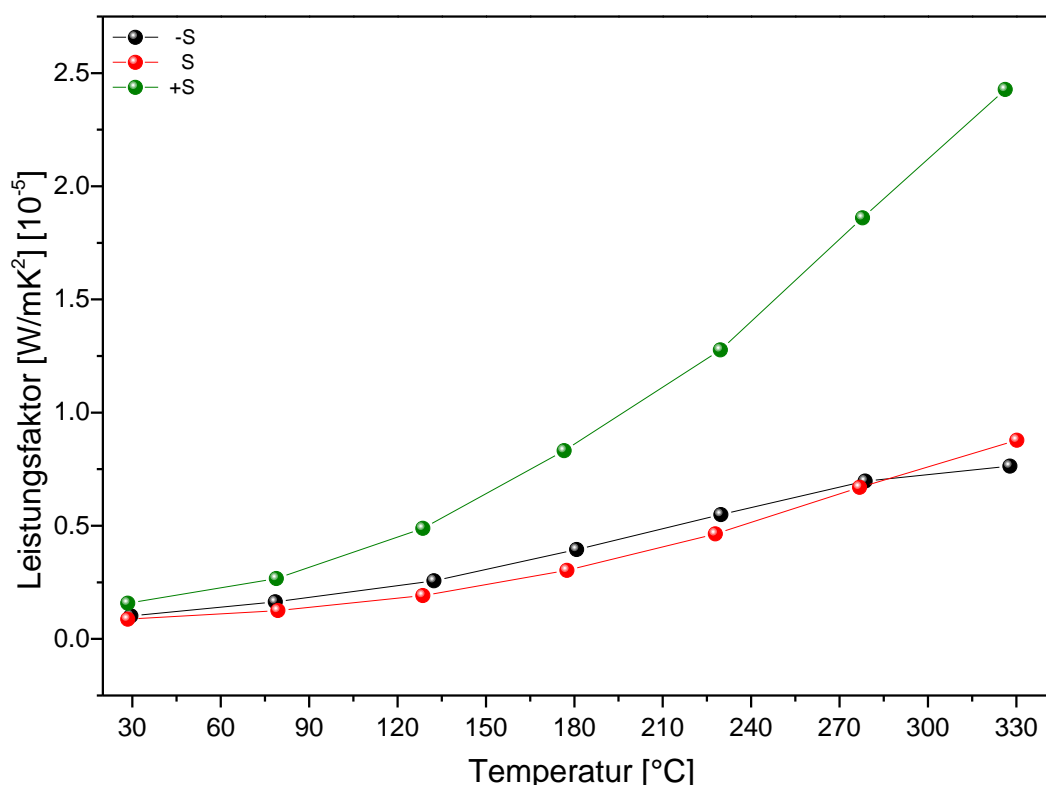


Abbildung 10-12 Temperaturabhängigkeit und stöchiometrische Abhängigkeit des synthetisierten Pyrits.

Für die Synthese von *p*-dotierten Pyrit folgt hieraus die Notwendigkeit einer erhöhten Einwaage von Schwefel, da hierdurch der Leistungsfaktor zusätzlich erhöht werden kann. Für die Synthese von *n*-dotierten Pyrit ist die Synthese von möglichst stöchiometrisch synthetisiertem

Pyrit sinnvoll, da dieser einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten und eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist als die des unterstöchiometrischen Pyrits.

10.3.5 Einflussnahme der Temperatur auf die elektronischen Eigenschaften des Pyrits

Um den tatsächlichen Einfluss des Temperns in einer Schwefelatmosphäre einschätzen zu können, wurde ein Pressling bestehend aus undotiertem, zuvor nicht getempertem Pyrit in einer ersten Messung bis 400 °C in der *LSR 3* vermessen. Diese Messung wurde ohne Ausbau des Presslings aus der Apparatur wiederholt. Vor einer dritten Messung wurde der Pressling aus der Apparatur ausgebaut, bei 350 °C über 4 Stunden unter einer Schwefelatmosphäre getempert und anschließend erneut in der *LSR 3* vermessen.

Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 10-13 gezeigt, während die Änderung des Seebeck-Koeffizienten des Presslings in Abbildung 10-14 eingesehen werden kann.

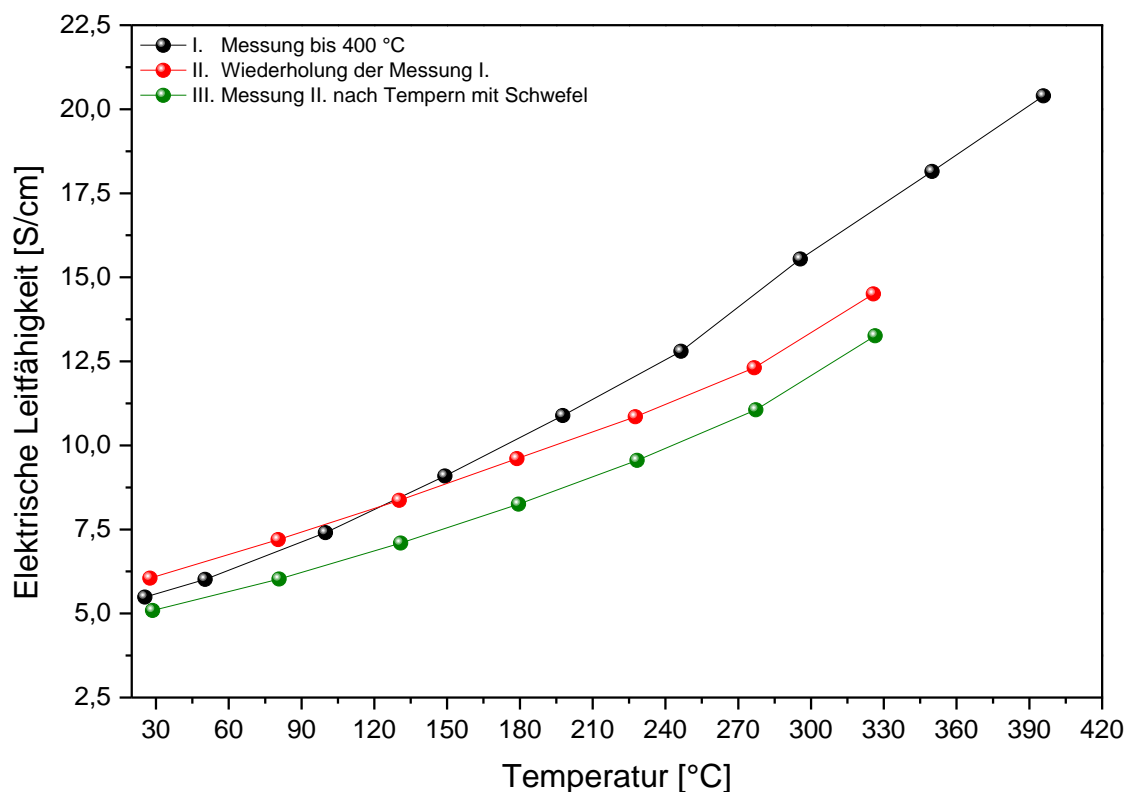


Abbildung 10-13 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Pyrit-Presslings nach Bestimmung selbiger bis 400 °C (schwarz), Wiederholung der Messung ohne Ausbau (rot) sowie der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach Ausbau und Tempern in einer Schwefelatmosphäre (oliv).

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Presslings zeigt keine wesentliche Differenz zwischen den einzelnen Messungen. Die verringerte elektrische Leitfähigkeit des Presslings nach dem Tempern ist auf den Aus- und Einbau des Presslings in die Apparatur zurückzuführen.

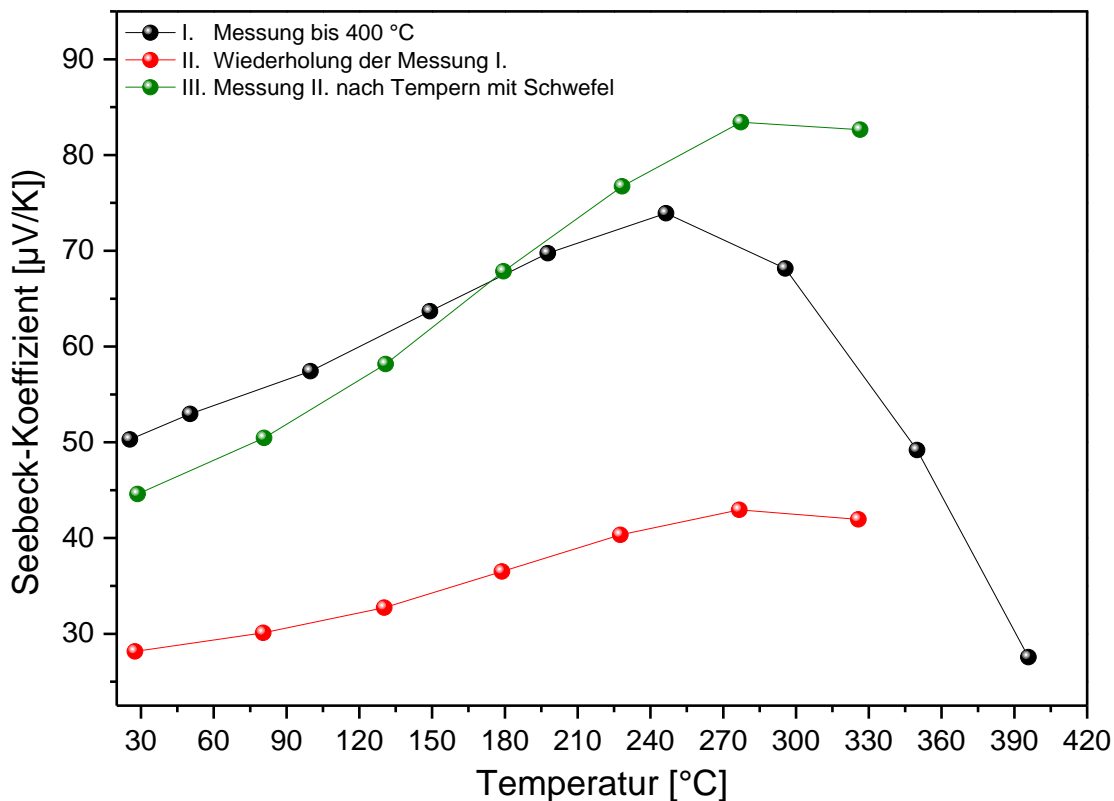


Abbildung 10-14 Änderung des Seebeck-Koeffizienten eines Pyrit-Presslings nach Bestimmung des selbigen bis 400°C (schwarz), Wiederholung der Messung ohne Ausbau (rot) sowie der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten nach Ausbau und Tempern in einer Schwefelatmosphäre (oliv).

Die Änderung des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperaturbehandlung ist stark ausgeprägt. Die Messung des Pyrits bis zu einer Temperatur von 400 °C führt zu einem starken Ausbau von Schwefel aus der Kristallstruktur und einem starken Einbruch des Seebeck-Koeffizienten bei Temperaturen von über 250 °C. Die Wiederholung der Messung offenbart einen Einbruch des Seebeck-Koeffizienten in der Folgemessung durch die zuvor viel zu hohe Temperatur um etwa 50% über den gesamten Temperaturbereich. Der positive Einfluss des Temperns unter einer schwefelreichen Atmosphäre zeigt sich in der dritten Messung. Der Seebeck-Koeffizient des Presslings erholt sich durch diese Behandlung und übertrifft sogar das Maximum des Seebeck-Koeffizienten der ersten Messung bei 330 °C. Neben einer Verschiebung des maximalen Seebeck-Koeffizienten zeigt sich auch eine Verschiebung im Rahmen des Temperaturverlaufes. Die erste Messung erfolgte ohne eine vorhergehende Behandlung und zeigte einen maximalen Seebeck-Koeffizienten bei bereits 250 °C, was auf eine schwache Bindung des Schwefels auf der Oberfläche der Pyrit-Nanopartikel schließen lässt. Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperatur ist bei den Messungen zwei und drei etwa gleich

und zeigt, dass der Seebeck-Koeffizient wesentlich weniger empfindlich auf Änderungen der Oberfläche des Nanopartikels reagiert. Des Weiteren kommt auch eine mögliche Relaxation der Kristallstruktur durch die Temperaturbehandlung sowie das Angebot von zusätzlichem Schwefel aus der Atmosphäre in Betracht.

Die durchgeführte Charakterisierung bestätigt damit die Annahme eines positiven Einflusses des Temperschlittes auf die elektronischen Eigenschaften des Pyrits. Zudem führt das Tempern mit Schwefel zu einer besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Synthesen, da diverse thermisch induzierte Relaxationsprozesse bereits während des Temperns der Nanopulver erfolgen können.

10.4 Mittelwerte der elektronischen Eigenschaften von undotiertem Pyrit

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Systems wurde für die Charakterisierung des undotierten Pyrits, insbesondere zum Vergleich mit den dotierten Pyrit-Presslingen, ein Mittelwert aus drei Messungen von undotiertem Pyrit erstellt. Dieser Mittelwert wurde dann als Basis für die Bestimmung von Einflüssen durch Dotanten auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Pyrit herangezogen. Die mittlere elektrische Leitfähigkeit von undotiertem, kugelmahlenem Pyrit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 10-15 zu sehen, während der mittlere Seebeck-Koeffizient und dessen Temperaturabhängigkeit in Abbildung 10-16 dargestellt ist.

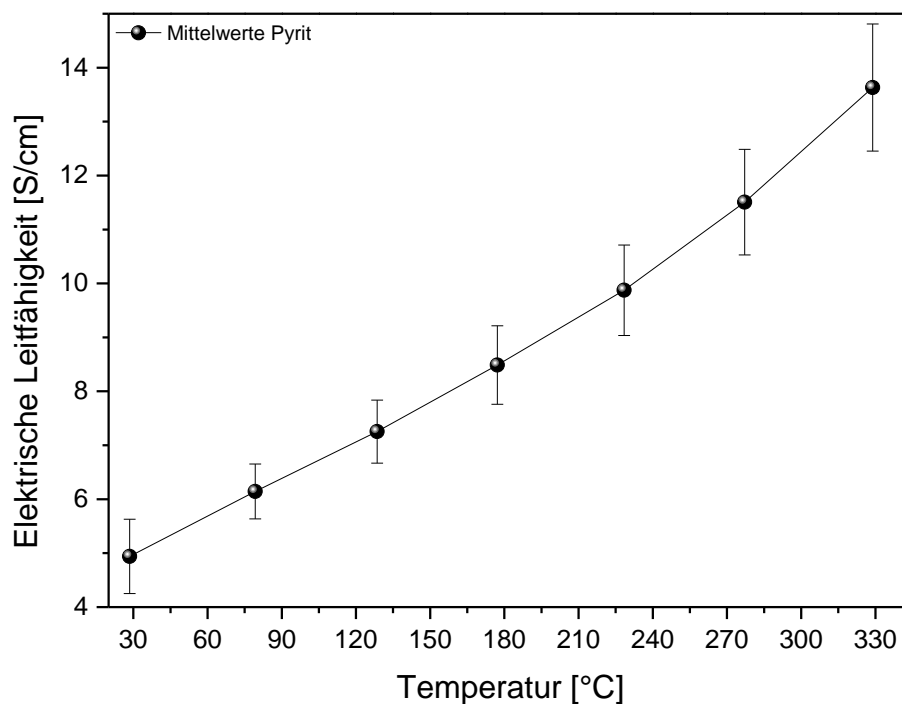


Abbildung 10-15 Temperaturabhängigkeit der mittleren elektrischen Leitfähigkeit von undotiertem, kugelmahlenem Pyrit.

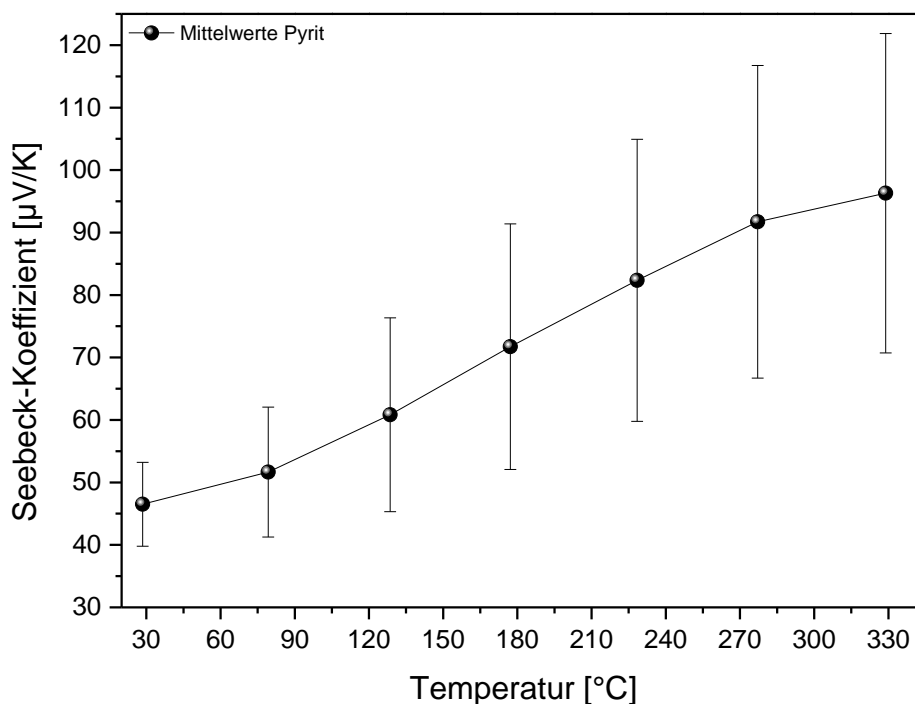


Abbildung 10-16 Temperaturabhängigkeit des mittleren Seebeck-Koeffizienten von undotiertem, kugelmahlenem Pyrit.

10.5 Wärmeleitfähigkeit von undotiertem Pyrit

Die geringe Divergenz der Stöchiometrie der synthetisierten Pyrit-Presslinge hat nahezu keinen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Dieser zentrale Bestandteil der Streuung von Phononen gilt zwar auch bei intrinsischen Defekten, jedoch ist die hier durchgeführte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit so grob, dass zwischen den einzelnen Presslingen keine Differenzen beobachtet werden konnten. Daher wird auf die ausführliche Behandlung im Rahmen einer Vorarbeit für die Einflussnahme auf die Streuung durch eine Schwefeldifferenz verzichtet. Zudem weisen die Synthesen des als (–S) bezeichneten Pyrits sowie des (+S) bezeichneten Pyrits eine beachtliche Differenz in der mittleren Partikelgröße von etwa 16 nm auf, was einen Vergleich nahezu unmöglich macht. Daher wurde aus drei unterschiedlichen Synthesen ein Mittelwert für die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur errechnet und diese in Abbildung 10-17 aufgeführt. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit von nanoskaligem, undotiertem Pyrit liegt hiernach über dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 330 °C bei etwa 1,7 - 1,8 W/mK bei einer aus Abbildung 10-7b erhaltenen Dicke der amorphen Grenzschicht von 3,5 nm.

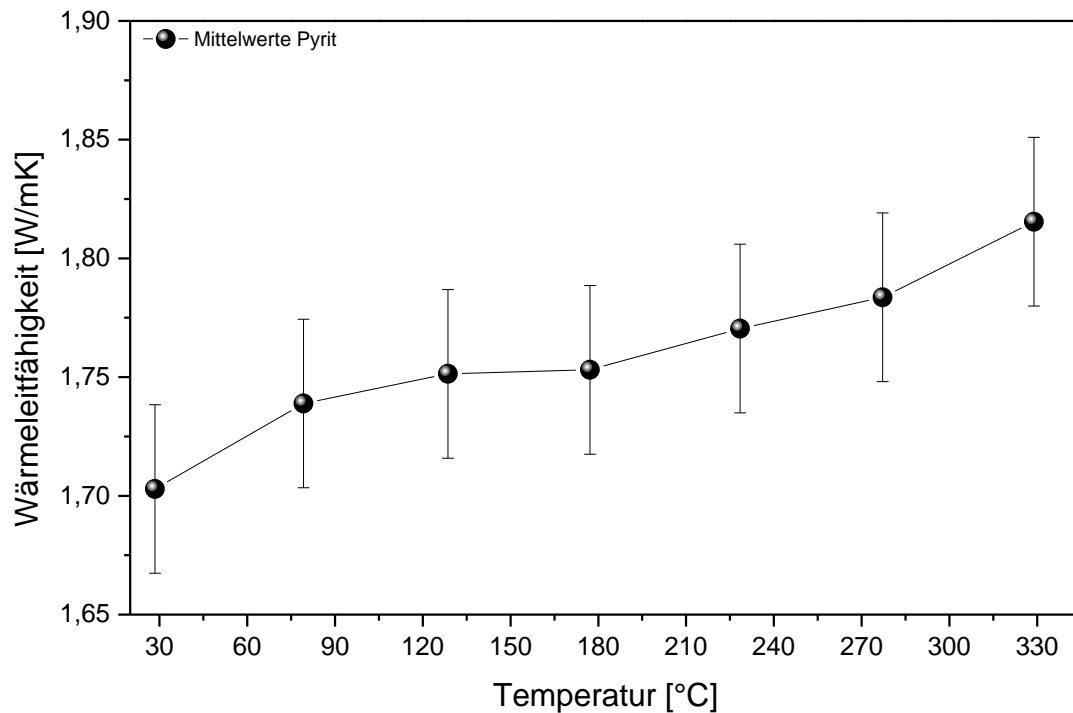


Abbildung 10-17 Wärmeleitfähigkeit von undotiertem Pyrit Presslingen mit einer mittleren Partikelgröße von 48 nm nach Williamson Hall.

10.6 Die Gütezahl ZT des nanoskaligen Pyrits

Die aus Gleichung (1) berechnete Gütezahl ZT der drei gemittelten Synthesen von undotiertem Pyrit über den betrachteten Temperaturbereich ist in Abbildung 10-18 gezeigt. Hierbei ist anzumerken, dass alle Synthesen einen leicht erhöhten Schwefelanteil aufwiesen. Die Dichte der vermessenen Presslinge lag zwischen 91-95% der kristallographischen Dichte von $5,02 \text{ g/cm}^3$ und weist damit ähnliche Dichten wie alle erstellten Pulver-Presslinge dieser Arbeit auf.¹⁵⁶ Eine geringe Diskrepanz der Dichte ist hierbei von besonderer Bedeutung da in insbesondere die elektrische Leitfähigkeit eine hohe Abhängigkeit von der Dichte aufweist.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸

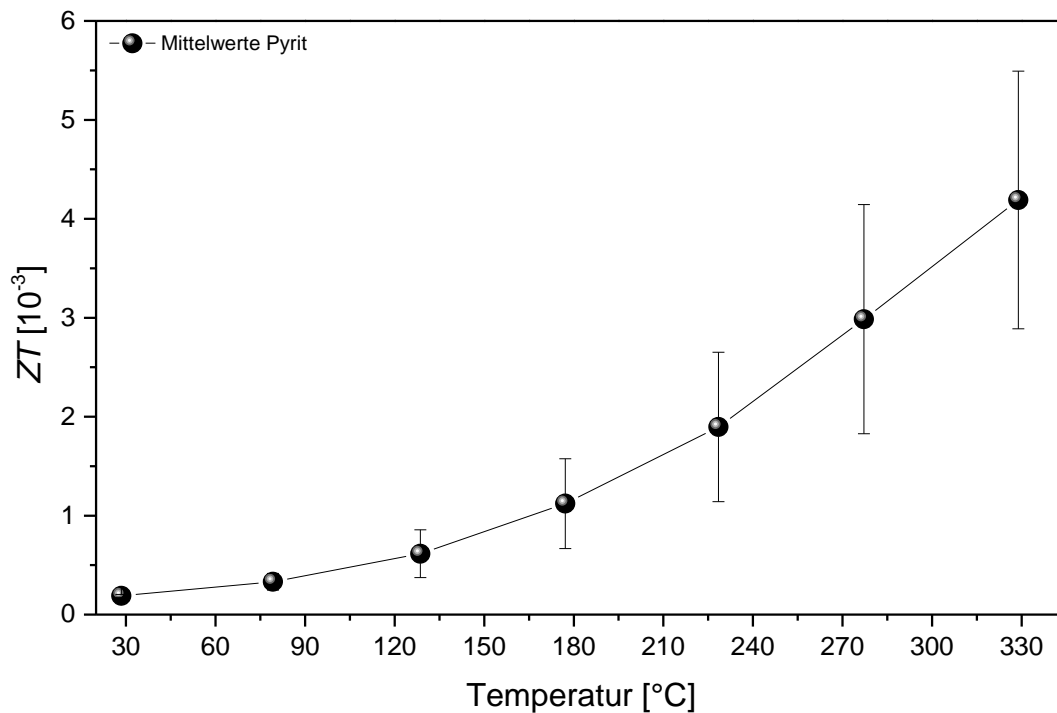


Abbildung 10-18 Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Gütezahl ZT von nicht dotierten, nanoskaligen Pyrit Presslingen.

In Abbildung 10-18 ist zu sehen, dass Pyrit im Vergleich zu anderen thermoelektrischen Materialien eine nur sehr kleine Gütezahl aufweist.¹⁵ Im gleichen Temperaturbereich (30 °C bis 330 °C) wurden von *Kato et al.* an einem Pyrit-Wafer ZT -Werte von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ erhalten.¹¹ Die Nanoskalierung des Pyrits führt im gleichen Temperaturbereich aufgrund der verringerten thermischen Leitfähigkeit zu höheren ZT -Werten von $1,9 \cdot 10^{-4}$ bis $4,2 \cdot 10^{-3}$. Dies entspricht bei einer Temperatur von 330 °C einer Verbesserung des ZT -Wertes um etwa den Faktor 20 gegenüber der Publikation von *Kato et al.*.

11 Dotierungen des Pyrits zur Erhöhung der Gütezahl ZT

Um die thermoelektrische Güte des Pyrits zu verbessern, wurde der synthetisierte Pyrit sukzessive mit bis zu 5 mol% Fremdatomen dotiert. Hierzu wurden jeweils die Elemente Mangan, Kobalt, Nickel, Palladium und Platin auf kationischer Seite sowie Selen auf anionischer Seite verwendet.

Jede durchgeführte Dotierung beinhaltet jedoch verschiedene Aspekte, die beachtet werden mussten.

Die Dotierungskonzentrationen wurden mittels EDX in verschiedenen Synthesen bestimmt und mit den Verschiebungen der Reflexlagen aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen sowie den Einwaagen verglichen. Die Bestimmung der Konzentration des Dotanten mittels EDX stellte sich jedoch aufgrund der geringen Empfindlichkeit sowie der geringen Differenz in der Rückstreuungsenergie als problematisch heraus. Bei den Dotierungen mit Palladium und Platin war die Differenz der Rückstreuenergie jedoch ausreichend groß, um eine Bestimmung der Zusammensetzung mittels EDX zu ermöglichen. Im Falle des mit Palladium dotierten Pyrits zeigte eine zusätzlich durchgeführte XPS-Untersuchung im Wesentlichen eine Übereinstimmung der Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der Einwaage.

Des Weiteren konnte *Liu et al.* mit Hilfe von einer flächenauflösenden EDX zeigen, dass die Verteilung von Nickel in FeS₂ kugeligemahlenem Nanopulver relativ einheitlich ist.¹⁶⁹ Daher wird im Folgenden davon ausgegangen, dass alle verwendeten Dotant ein ähnliches Verhalten zeigen. Die Dotanten sollten entweder vollständig und einheitlich verteilt in das Wirtsgitter eingebaut werden oder aber eine entsprechende Nebenphase ausbilden.

Im Falle des Mangan-dotierten Pyrits ist es von Bedeutung, dass es sich bei Pyrit um eine low-spin-Verbindung handelt. Mangan mit einer Oxidationszahl von +II bevorzugt allerdings die Ausbildung des high-spin-Zustandes. Das Mn²⁺-high-spin-Ion besitzt einen wesentlich größeren Ionenradius als das Fe²⁺-low-spin-Ion, was wiederum zu einer repulsiven Wechselwirkung innerhalb des Kristallgitters führt und die Löslichkeit von Mangan in FeS₂ auf maximal 3,9 mol% Mangan begrenzt.^{170–172}

Die Löslichkeit von Kobalt in Pyrit kann bei Temperaturen über 700 °C als vollständig angesehen werden und die Synthese des Kobalt-dotierten Pyrits sollte daher im Pulverdiffraktogramm über den gesamten Dotierungsbereich phasenreinen Pyrit aufzeigen.^{173,174}

Für Nickel gilt eine Löslichkeit in Pyrit bis zu etwa 33 mol% und sollte damit in allen Pulverdiffraktogrammen phasenreinen Pyrit zeigen. Die angestrebten Dotierungsgrade mit Nickel sind damit ähnlich zu dem des Kobalt-dotierten Pyrits als unkritisch anzusehen.¹⁷⁵

Im Falle des Palladiums bzw. des Platins handelte es sich nicht um eine Dotierung im klassischen Sinne, da sowohl Palladium als auch Platin praktisch unlöslich in FeS_2 sind.^{176,177} Im Phasendiagramm des ternären Systems Fe-Pd-S existiert allerdings eine Löslichkeit von etwa 5,5 mol% Palladium in Fe_{1-x}S bei 900 °C. Zudem wird in dem Phasendiagramm darauf hingewiesen, dass Palladium in der stöchiometrischen Verbindung FeS (Troilit) unlöslich ist. Es wurde jedoch angenommen, dass Palladium in dem synthetisierten Pyrit aufgrund der hohen Defektkonzentration eine geringe Löslichkeit besitzen könnte.¹⁷⁶ Im Fall des Platins ist eine geringe Löslichkeit von 1,1 mol% in Fe_{1-x}S bekannt, sodass sich Platin möglicherweise partiell in der Oberfläche der synthetisierten Nanopartikel einlagert und auf diesem Wege als Dotant wirken kann. Zudem besteht auch bei Platin die Möglichkeit des Einbaus in den Kristall aufgrund der hohen Defektkonzentration.¹⁷⁷

Die Dotierung mit Selen auf der anionischen Seite erfolgte ohne Hinweise zur Löslichkeit aus der Literatur. Es ist bekannt, dass Selen eine lückenlose Mischreihe mit Schwefel bildet, jedoch existieren nur wenige Informationen bezüglich der Löslichkeit von Selen in FeS_2 .¹⁷⁸ Aufgrund der schlechten Datenlage wurde die Dotierungsgrenze auf einen Mittelwert der Publikationen von *Zhu et al.* und *Diener et al.* von etwa 4 mol% herabgesetzt.^{179,180} Auf die Bildung einer Fremdphase wurde hierbei bewusst verzichtet, da sich in Pulverdiffraktogrammen eine Mischung mehrere Nebenphasen zeigte. Dies wurde eine Zuordnung der beobachteten Einflüsse auf die thermoelektrischen Eigenschaften nahezu unmöglich machen.

Durch die starke Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften vom Schwefelgehalt wurden alle dotierten Proben mindestens zweimal synthetisiert, um den Effekt der Schwankungen im Schwefelgehalt zu minimieren. Infolgedessen wurden von jeder Dotierung zwei Presslinge angefertigt und diese jeweils bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisiert. Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von undotiertem Pyrit zeigte keine relevanten Differenzen zwischen den Synthesen auf, daher wurde hier nur jeweils ein dotierter Pressling vermessen. Die Messungen der elektronischen und thermischen Eigenschaften erfolgten an zwei unterschiedlichen Presslingen, da die Presslinge eine möglichst gleichmäßige stöchiometrische Zusammensetzung besitzen sollten, was nach einer thermischen Behandlung nicht mehr der Fall gewesen wäre. Sowohl die Presslinge für die *XFA 500* als auch die Presslinge zur Messung in der *LSR 3* wiesen nur geringe Dichteschwankungen von maximal $\pm 2\%$ bezogen auf die röntgenographische Dichte auf.

Zudem wurden nur jene Proben zur weiteren Charakterisierung verwendet, die gemäß ihrer Verwendung passende elektronische Eigenschaften aufwiesen. Hierzu gehörte im Falle der *p*-dotierten Proben eine erhöhte Schwefeleinwaage, um die vorhandenen *p*-leitenden Eigenschaften zu unterstützen. Für die *n*-leitenden Presslinge wurde hingegen auf eine möglichst stöchiometrische Einwaage geachtet, um die durch die Dotanten induzierten Eigenschaften zu unterstützen. Aus Gründen der einfacheren Beschreibung wird in Folge nur von einzelnen Presslingen gesprochen auch wenn es sich eigentlich um Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen handelt.

11.1 Mangan-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material

Um die Effizienz von p-leitendem Pyrit als thermoelektrischem Material zu erhöhen, wurde Pyrit sukzessive bis zu einem theoretischen Maximum von 5 mol% Mangan dotiert.

Aufgrund der Stellung im Periodensystem der Elemente ist offensichtlich, dass Mangan ein Elektron weniger besitzt als Eisen. Dies führt im Falle einer Dotierung zu einem Elektronenmangel im Kristall. Durch die hierdurch erhöhte Anzahl an Elektronen-Löchern im Valenzband kommt es zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass zwar die Anzahl an positiven Ladungsträgern im Material erhöht wird, jedoch weisen diese im Gegensatz zu Elektronen aufgrund ihrer höheren effektiven Masse eine meist niedrigere Beweglichkeit auf. Die niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeit kann aus diesem Grund eine erhöhte Anzahl an positiven Ladungsträgern kompensieren und so die elektrische Leitfähigkeit auf einem konstanten Niveau halten. Problematisch ist die erhöhte Anzahl an Ladungsträgern im Mangan-dotierten Pyrit bei der Betrachtung des Seebeck-Koeffizienten, da dieser gemäß Gleichung (8) von der Ladungsträgerkonzentration abhängt.

11.1.1 Strukturelle Charakterisierung des Mangan-dotierten Pyrits

Die Synthese des Mangan-dotierten Pyrits erfolgte mit einem leichten Überschuss an Schwefel in den verwendeten Mahlbechern. Alle synthetisierten Pulver (Abbildung 11-1) zeigen gemäß der zugesetzten Menge an Mangan schwache Reflexe von $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$. Interessant ist, dass auch die Probe mit 1 mol% Mangan bei $\sim 34.5^\circ 2\theta$ einen schwachen Reflex aufweist. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Bildung der Nebenphase $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ vor der Bildung des Pyrits einsetzt und das Mangan infolge nicht in den Pyrit eingebaut werden kann. Dies ist nicht ungewöhnlich, da die Synthese von Pyrit über mechanisches Legieren relativ lange dauert. Chin et al. konnten zeigen, dass nach 48 Stunden noch keine Pyrit-Reflexe in einem Pulverdiffraktogramm zu erkennen sind.¹⁵⁴

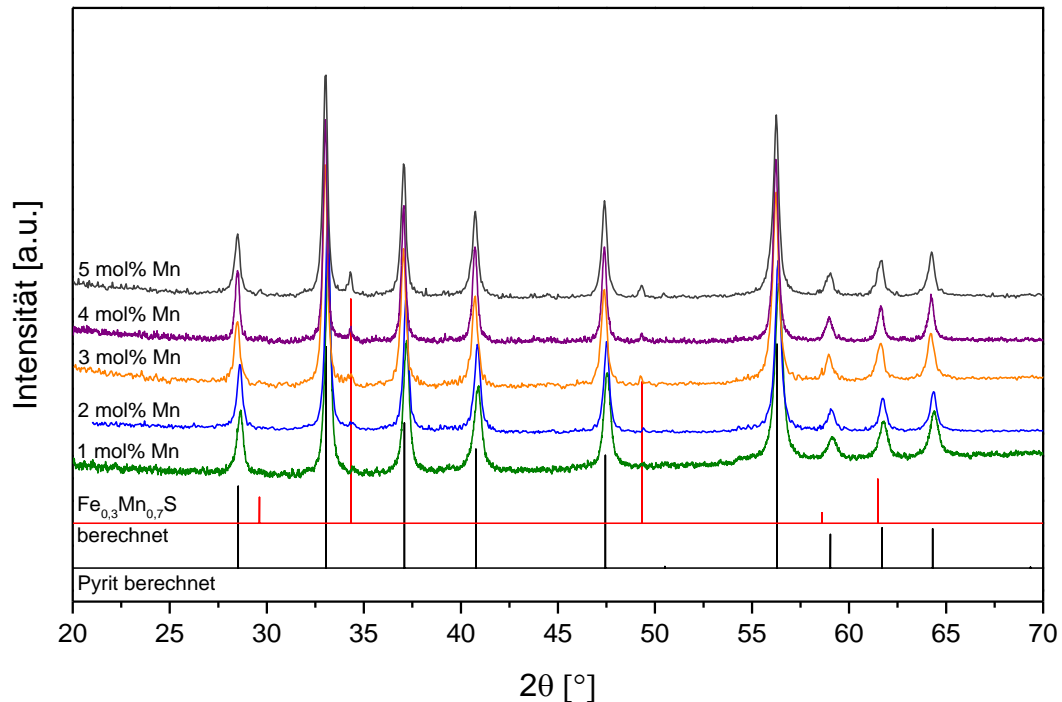


Abbildung 11-1 Röntgenpulverdiffraktogramme des Mangan-dotierten Pyrits. In allen Diffraktogrammen ist Pyrit als Hauptphase zu erkennen, während gleichzeitig mit Zunahme des Dotierungsgrades die Reflexintensität der Nebenphase $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ (PDF 98-005-3496) ansteigt.

In Abbildung 11-1 ist zu erkennen, dass der Großteil der Reflexe der Hauptphase Pyrit zuzuordnen sind. Als Nebenphase wird vermutlich $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ (PDF 98-005-3496) gebildet, dessen Anteil mit zunehmendem Dotierungsgrad ansteigt. Die genaue Zusammensetzung der Phase kann nicht aufgelöst werden, allerdings weisen die elektrischen Leitfähigkeiten und der Seebeck-Koeffizient auf die Bildung von $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ mit $0,3 < x < 0,5$ hin. Zur Vereinfachung der Systembeschreibung wird jedoch im weiteren Verlauf auf diese Phase erneut eingegangen. Aufgrund der geringen Verschiebung der Reflexlage durch den Einbau von Mangan in das Wirtsgitter von Pyrit und der dazu möglicherweise vorhandenen Differenz der Schwefelstöchiometrie ist die Bestimmung der exakten Verschiebung des kubischen Gitterparameters a schwierig. Daher wurde die Einheitszelle des dotierten Pyrits aus mehreren Pulverdiffraktogrammen bestimmt und die sich daraus ergebenden Zellparameter gemittelt. Die Auftragung der erhaltenen Änderung des kubischen Gitterparameters a mit dem Dotierungsgrad an Mangan ist in Abbildung 11-2 gezeigt. In dieser ist zu erkennen, dass es mit der Erhöhung des Dotierungsgrades zu einer Verschiebung des Gitterparameters a kommt. Ab einer Zugabe von 3 mol% Mangan kommt es zur Ausbildung eines Plateaus, was in Verbindung mit der Mangan-Dotierung von 4 mol% und 5 mol% auf das Erreichen einer Löslichkeitsgrenze

hinweist. Damit zeigt die Dotierung mit Mangan bei kugelmahlenen Pyrit-Nanopartikeln eine geringe Abweichung von der publizierten Löslichkeitsgrenze von Mangan in FeS_2 .¹⁷¹

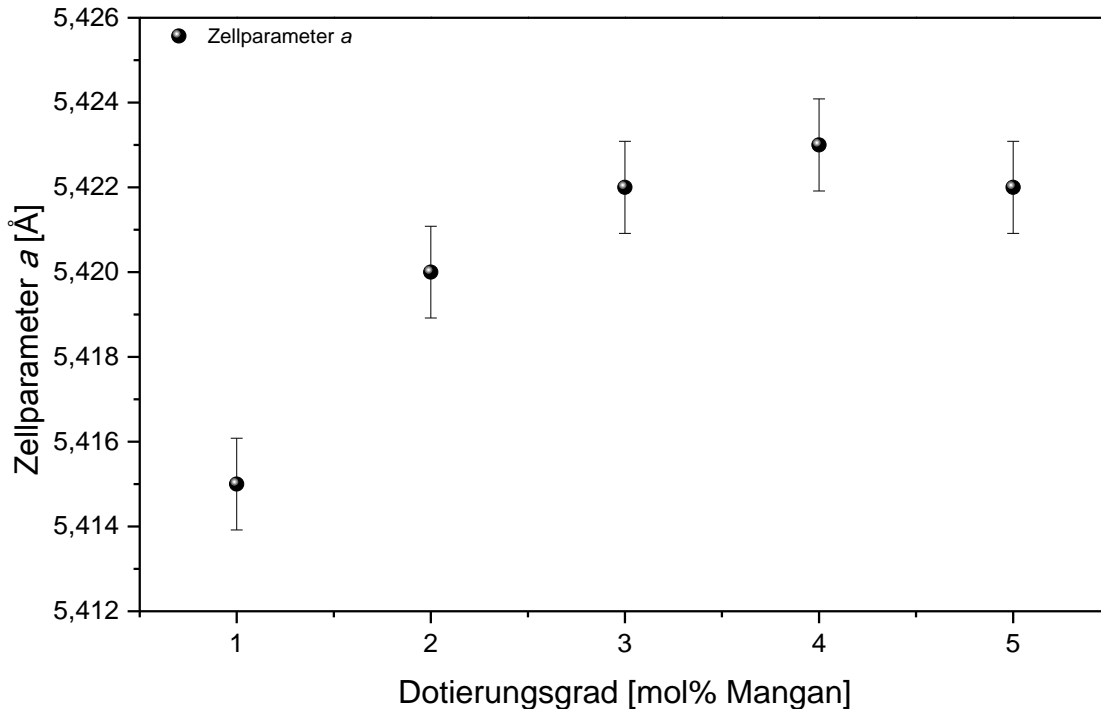


Abbildung 11-2 Darstellung des Gitterparameters a des Pyrits in Abhängigkeit von der Zugabe an Mangan. Die Gitterparameter ergeben sich hierbei aus dem Mittel zweier Pyrit-Synthesen.

Williamson-Hall-Auftragung des Mangan-dotierten Pyrits

Die grafische Auftragung nach Williamson-Hall (Abbildung 11-3) zeigt die Kristallitgröße und Verspannung in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. Insbesondere bei der Kristallit-Verspannung kann unter Einbeziehung der später gezeigten thermischen Leitfähigkeit von einer Korrelation zwischen Erhöhung der Kristallinität und der Mangan-Zugabe ausgegangen werden.

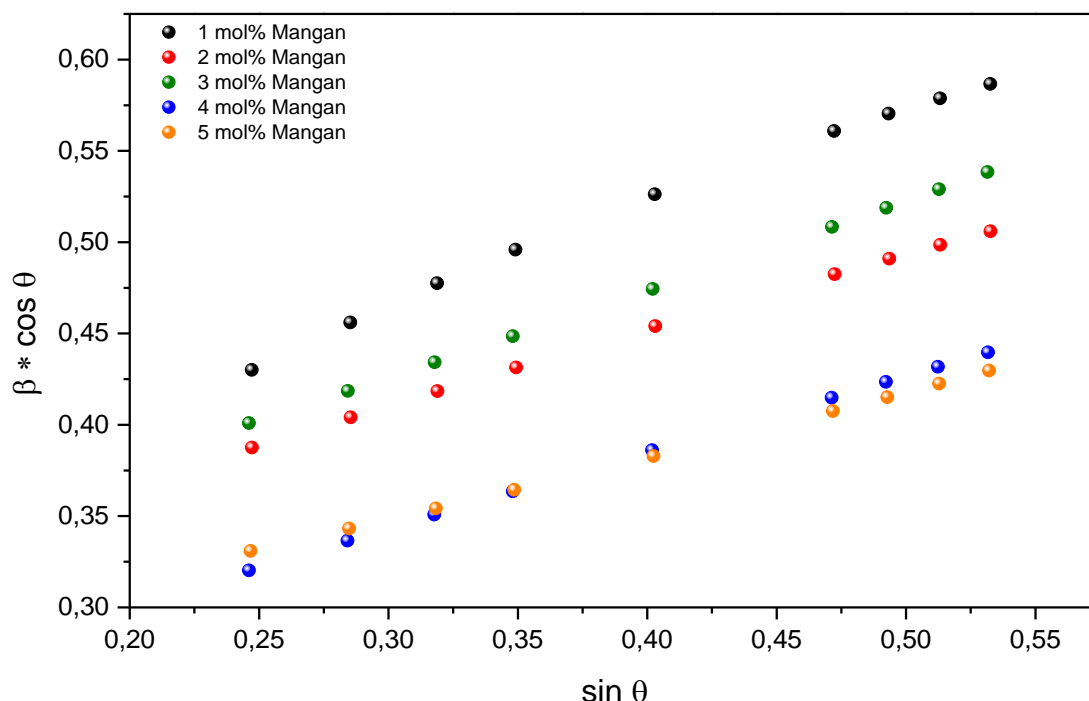


Abbildung 11-3 Williamson-Hall-Auftragung des Mangan-dotierten Pyrits. Anhand des Schnittpunktes mit der y-Achse kann die Kristallitgröße der einzelnen Synthesen erhalten werden. Die Verringerung der Kristallit-Verspannung mit dem Dotierungsgrad zeigt sich anhand der Berechnung aus der Steigung der linearen Anpassung.

In Tabelle 6 sind die erhaltenen Kristallitgrößen und Verspannungen des Mangan-dotierten Pyrits gezeigt. Mit steigendem Dotierungsgrad ist eine Verringerung der Kristallit-Verspannung zu beobachten. In Verbindung mit den später gezeigten thermischen Leitfähigkeiten liegt die Vermutung nahe, dass die verringerte Kristallit-Verspannung ein Hinweis auf eine erhöhte Kristallinität der Partikel ist.

Tabelle 6 Aus der Williamson-Hall-Auftragung berechnete Kristallitgröße und -verspannungen der Mangan-dotierten Pyritproben. Zum Vergleich wurden die Kristallitgrößen nach Scherrer sowie die berechnete Scherrer-Konstante ebenfalls aufgeführt.

Proben-Bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit-Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer ((113)-Reflex)	Scherrer Konstante aus dem Pawley-Fit ((113)-Reflex)
1 mol% Mangan	37	0,22	18	0,64
2 mol% Mangan	41	0,19	22	0,65
3 mol% Mangan	42	0,18	21	0,65
4 mol% Mangan	50	0,18	29	0,67
5 mol% Mangan	46	0,16	30	0,68

TEM Untersuchung des Mangan-dotierten Pyrits

Aufgrund der gewählten Synthesemethode sind zwischen den einzelnen synthetisierten nanoskaligen Pulvern im TEM kaum Unterschiede zu beobachten. Alle Synthesen zeigen Agglomerate von Nanopartikeln, die eine insgesamt sehr breite Partikelgrößenverteilung (Abbildung 11-4a) aufweisen. Aufgrund dessen werden im Folgenden auf weitere Darstellung von Pulver Aufnahmen mit Ausnahme der HR-TEM Aufnahmen bei den einzelnen Synthesen verzichtet.

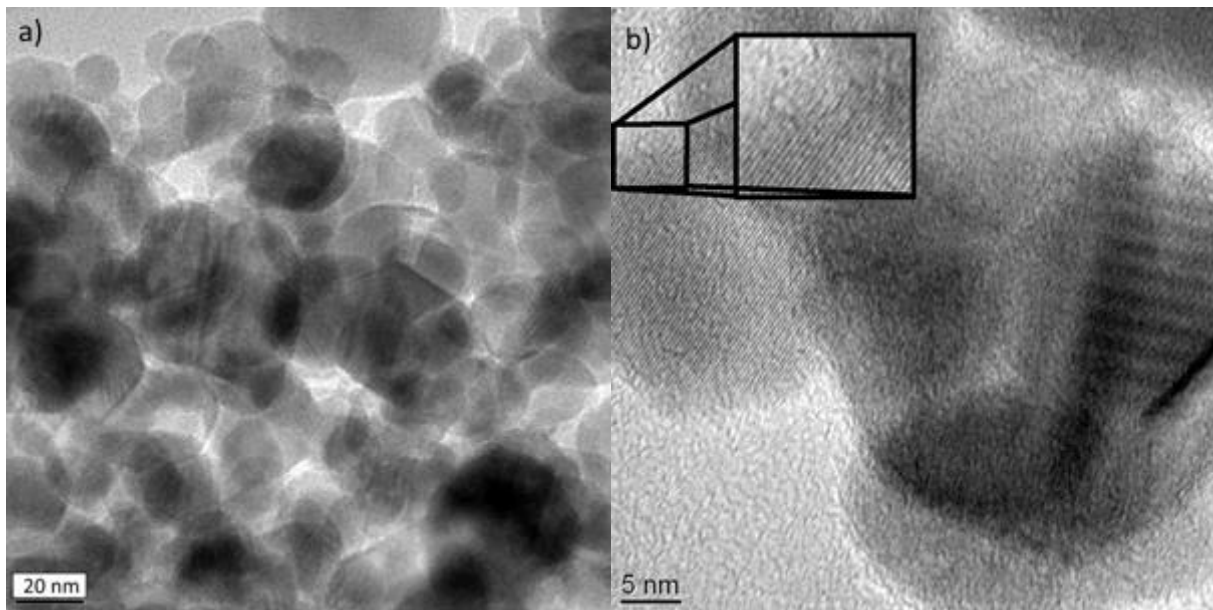


Abbildung 11-4 a) Agglomerate bestehend aus Mangan-dotierten Pyrit-Nanopartikeln aus einer Kugelmühlensynthese. b) HR-TEM-Aufnahme von Mangan-dotiertem Pyrit. In der Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Netzebenen des ausgewählten Partikels nahezu über den gesamten Partikel zu sehen sind.

In Abbildung 11-4b ist eine HR-TEM-Aufnahme von Mangan-dotiertem Pyrit gezeigt. Beinahe über den kompletten Partikel können Netzebenen erkannt werden, was für eine hohe Kristallinität des Partikels spricht. Die Bestimmung der Dicke der amorphen Grenzschicht an 10 verschiedenen Punkten ergab einen Wert von lediglich 1,5 nm.

11.1.2 Elektrische Leitfähigkeit des Mangan-dotierten Pyrits

Die elektrischen Leitfähigkeiten der mit Mangan-dotierten Pyrit-Nanopulver sind in Abbildung 11-5 gezeigt. Die Zugabe einer geringen Menge Mangan (1 mol% Mangan) führte zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, während die weitere Zugabe von Mangan zu einer Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit führte. Ein Grund hierfür ist die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitig verringerter Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb des Valenzbandes.

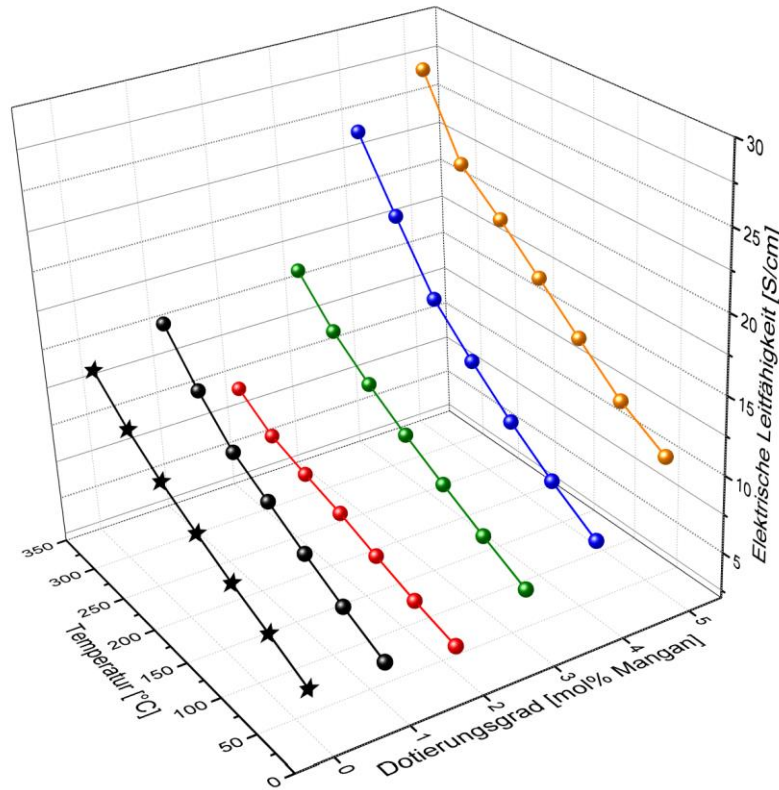


Abbildung 11-5 Beobachtete elektrische Leitfähigkeit des Mangan-dotierten Pyrits in Abhängigkeit von der Temperatur und Dotierungsgrad.

Um dies zu erklären, ist es notwendig, die Beobachtungen an polykristallinen Silizium-Dünnschichten einzubeziehen. Ein bekannter Transportmechanismus für Ladungsträger in polykristallinen Halbleiter-Systemen ist der sogenannte „Intergranular Hopping Transport“, welcher bereits in Kapitel 5.1 angesprochen wurde. Dieser beschreibt den Transport von Ladungsträgern über Energiezustände, welche sich entweder in direkter Nachbarschaft (nearest-neighbor hopping oder Arrhenius hopping) oder auch in einer gewissen Distanz befinden können (Mott-variable-range hopping bzw. Efros-Shklovskii-Hopping). Im Falle von Pyrit führt die Zugabe von bereits 1 mol% Mangan bis hin zum maximalen Dotierungsgrad von 5 mol% Mangan zur fortschreitenden Ausbildung einer Sättigung der Grenzfläche mit Ladungsträgern und einem sogenannten „trapping“ von Ladungsträgern an Oberflächenzuständen des Partikels. Diese elektrisch geladenen Zustände an der Oberfläche des Nanopartikels können den Ladungsträgertransport von einem Nanopartikel zum nächsten durch Coulomb-Abstoßung beeinflussen und so die Ladungsträgerbeweglichkeit verringern.^{84,91} Dies führt im Falle der Dotierung mit 2 mol% Mangan zu einer reduzierten elektrischen Leitfähigkeit. Ab einer Zugabe von 3 mol% Mangan kommt es gleichzeitig zu einer Zunahme der Nebenphase $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ mit einer wesentlich höheren elektrischen Leitfähigkeit als Pyrit.^{181,182} Vergleicht man den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der Presslinge mit 3 mol% Mangan und 4 mol% Mangan, so wird deutlich, dass der Pressling mit

4 mol% Mangan einen wesentlich stärkeren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur aufweist. Unter Einbeziehung der Diskussion bezüglich der Ausbildung von Perkulationspfaden in inhomogenen Halbleitermaterialien von *Orton und Powell*, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich beim Übergang von 3 mol% Mangan zu 4 mol% Mangan und dem dabei zu betrachtenden Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um die Ausbildung eines Perkulationspfades handelt.⁹² Für die Einflussnahme des gebildeten $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ spricht auch der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten, welcher im folgenden Abschnitt behandelt wird. In Abbildung 11-7 wurde die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit gegen den Dotierungsgrad für 30 °C, 180 °C und 330 °C zur bessern Visualisierung erneut aufgetragen.

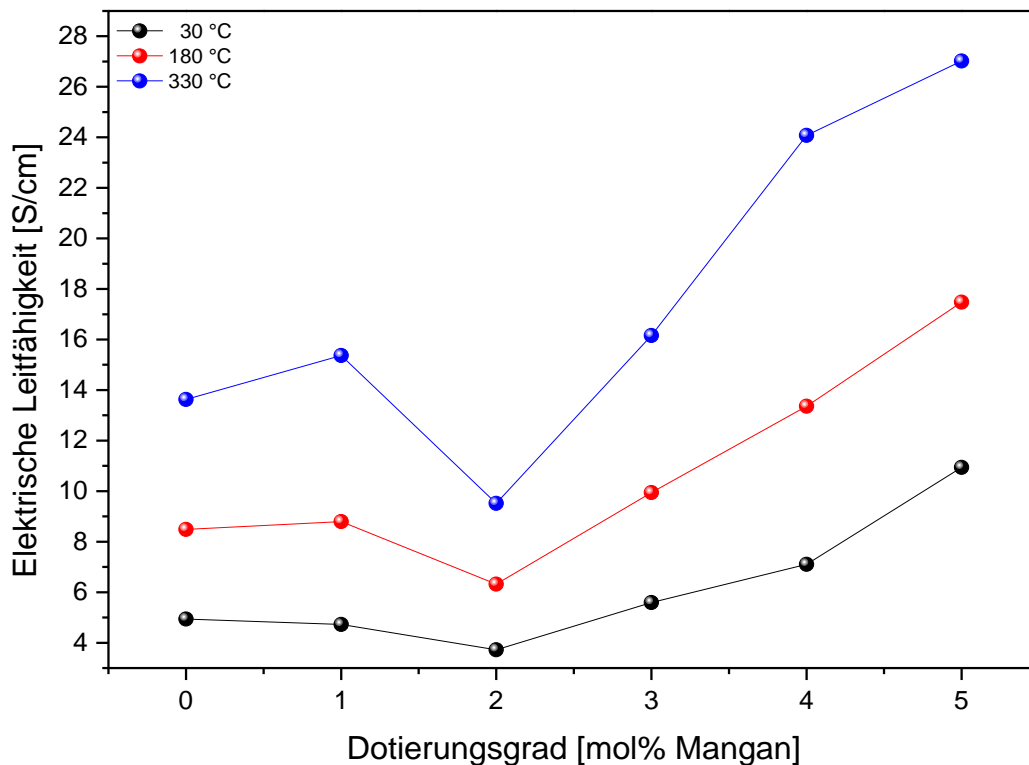


Abbildung 11-6 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Mangan-dotierten Pyrits in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

Ein weiteres Problem, das durch die gebildete Nebenphase und den beobachteten Trapping-Effekt entsteht, ist die Identifikation des Transportmechanismus. Dieser wird wesentlich von Zuständen an der Partikeloberfläche beeinflusst und macht eine einfache Identifikation des Ladungstransports unmöglich. Alle bekannten Auftragungen zur Identifikation des Transportmechanismus schlugen fehl. Weder eine Auftragung von $\ln(\sigma)$ gegen $T^{-1/2}$ (Efros-Shklovskii - Variable Range Hopping)¹⁰³, der angepassten Variante des ES-VRH¹⁰⁶ ($\ln(\sigma)$ gegen $T^{-2/3}$) sowie des Mott-VRH¹⁰² ($\ln(\sigma)$ gegen $T^{-1/4}$) oder, die Auftragung von $\ln(\sigma)$ gegen T^{-1} (nearest-neighbor hopping/ Arrhenius)¹⁰⁴ lieferten einen

zufriedenstellenden Hinweis auf die Art des Ladungstransports und werden daher nicht näher aufgeführt.

11.1.3 Der Einfluss der Mangan-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten

Da Mangan, wie bereits erwähnt, einen Elektronenmangel im Kristall induziert, wurde ein Ansteigen des Seebeck-Koeffizienten mit Erhöhung des Dotierungsgrades erwartet. Der in Abbildung 11-7 gezeigte temperaturabhängige Verlauf des Seebeck-Koeffizienten bestätigt dies nur zum Teil.

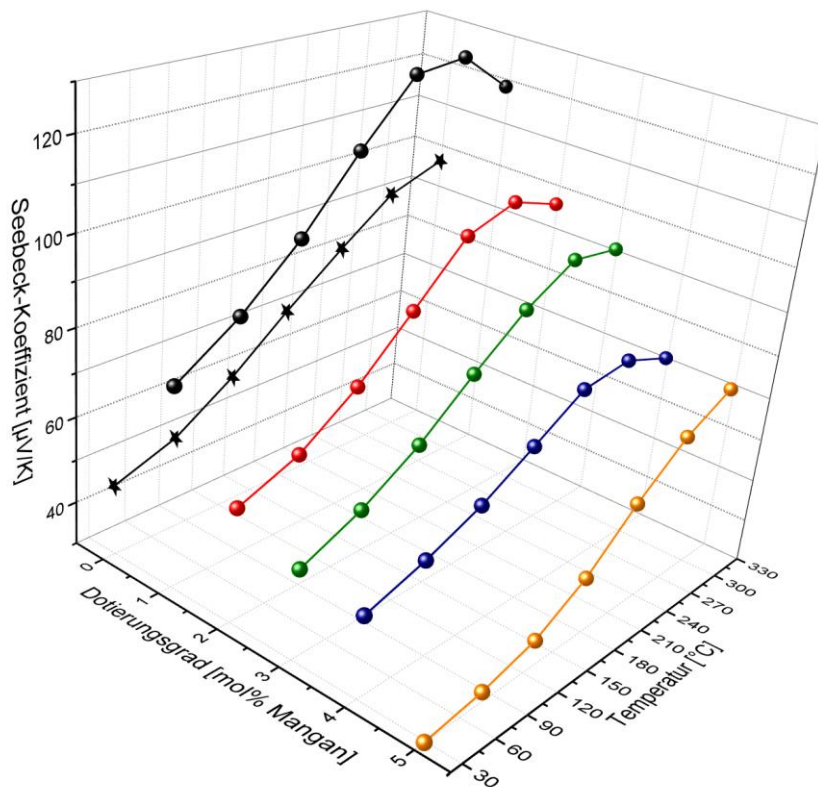


Abbildung 11-7 Änderung des Seebeck-Koeffizienten des Mangan-dotierten Pyrits in Abhängigkeit von der Temperatur und Dotierungsgrad.

Die Dotierung mit 1 mol% Mangan führte zu einer Verschiebung des Maximums des Seebeck-Koeffizienten auf etwa 250 °C mit einem geschätzten Maximum von 130 $\mu\text{V/K}$. Mit der Erhöhung des Dotierungsgrades kam es zu einer weiteren Verschiebung des Maximums des Seebeck-Koeffizienten in Richtung höherer Temperaturen. Eine Ausnahme bildet zwar die Dotierung mit 4 mol% Mangan, allerdings ist dies wahrscheinlich auf die Mittelwertbildung zweier Messreihen mit einem unterschiedlichen Schwefelgehalt zurückzuführen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Seebeck-Koeffizient sich mit Zunahme der Nebenphase verringert. Die Differenz des Seebeck-Koeffizienten beträgt bei 30 °C etwa 45 $\mu\text{V/K}$ zwischen der 1 mol% Mangan-dotierten Probe (76 $\mu\text{V/K}$) und der 5 mol% Mangan-dotierten Probe (30 $\mu\text{V/K}$). Dies

ist auf den Einfluss der gebildeten Nebenphase $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ zurückzuführen, welche einen geringeren Seebeck-Koeffizienten von $\sim 10 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur aufweist und damit den mittleren Seebeck-Koeffizienten der Presslinge absenkt.¹⁸¹ In Abbildung 11-8 ist der Seebeck-Koeffizient für 30 °C, 180 °C und 330 °C gegen den Dotierungsgrad aufgetragen.

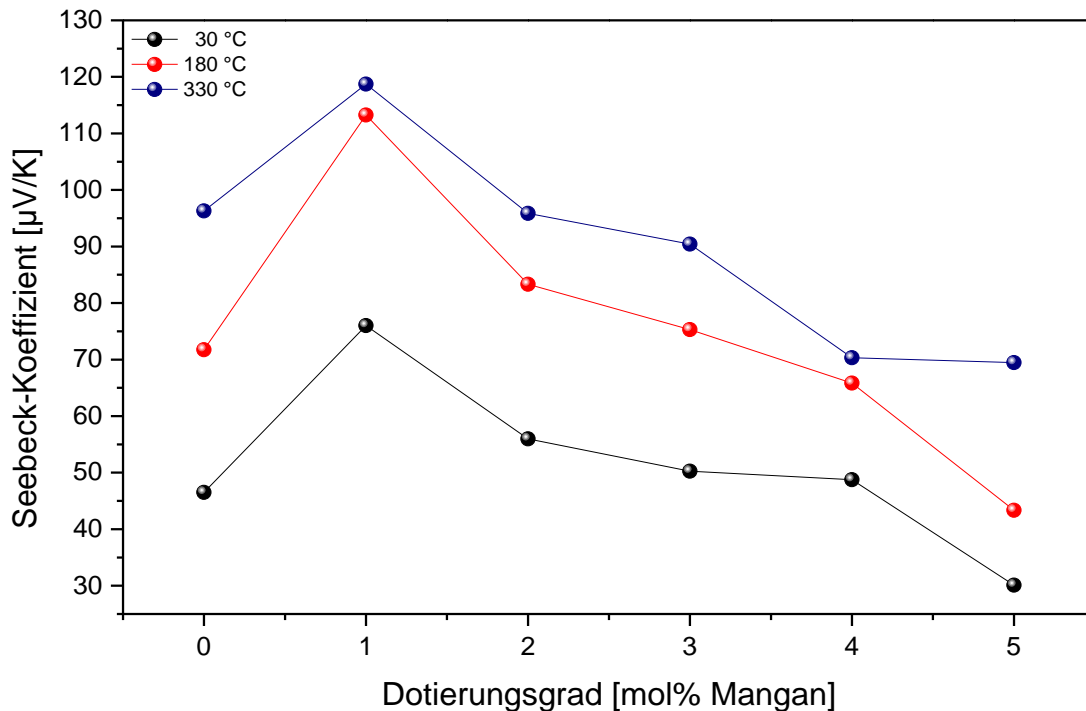


Abbildung 11-8 Änderung des Seebeck-Koeffizienten von Mangan-dotiertem Pyrit in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

11.1.4 Der Einfluss der Mangan Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten der Mangan-dotierten Pyrit-Presslinge sind in Abbildung 11-9 gezeigt. Der Einfluss der Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeiten ist bei allen Mangan-dotierten Presslingen recht deutlich zu erkennen. Abbildung 11-9 zeigt, dass durch die Zugabe von Mangan die Wärmeleitfähigkeit sukzessive ansteigt; der Effekt ist bei der Probe mit 1 mol% Mangan am offensichtlichsten und schwächt sich mit der Zunahme des Dotierungsgrades ab.

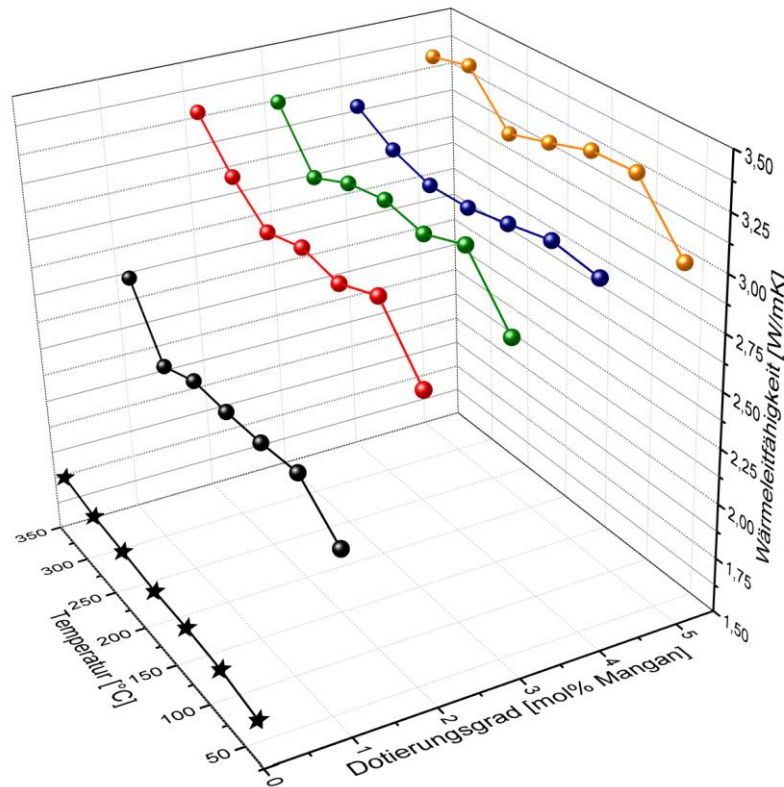


Abbildung 11-9 Wärmeleitfähigkeit des Mangan-dotierten Pyrits in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Dotierungsgrad.

Ab ca. 3 mol% Mangan kommt es zur Ausbildung eines Plateaus, was wiederum mit einer geringen Löslichkeit von Mangan in Pyrit korreliert. Ausgehend von der allgemeinen Theorie zur Streuung von Phononen an Defekten lässt sich die beobachtete Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit nicht erklären. Allgemein gilt, dass die Dotierung des Pyrits mit Mangan zu einer höheren Defektkonzentration durch die eingebrachten Manganatome führt. Allerdings gilt die in Gleichung (23) gezeigte Abhängigkeit der Phononenstreuung an Fremdatomen. Aufgrund der relativ geringen Massendifferenz ($\sim 0,8\%$) der Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen ist der tatsächliche Einfluss von Mangan auf die Streuung von Phononen jedoch nahezu zu vernachlässigen. Um die gemessene erhöhte elektrische Leitfähigkeit als Grund für die wesentlich erhöhte Wärmeleitfähigkeit ausschließen zu können, wurden die Beiträge der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz berechnet. Der Beitrag der Ladungsträger zur thermischen Leitfähigkeit unter der Annahme einer Lorenzkonstante von $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ wurde gemäß Gleichung (37) berechnet, jedoch liegt der berechnete Beitrag der Ladungsträger zur thermischen Leitfähigkeit weit unterhalb der beobachteten Zunahme der thermischen Leitfähigkeit (im Bereich von etwa 10^{-2} W/mK). Der Beitrag der thermischen Leitfähigkeit ist damit zwar größer als von *Popov et al.* berechnet ($\sim 10^{-6} \text{ W/mK}$), jedoch noch immer zu gering, um die erhöhte Wärmeleitfähigkeit zu erklären.¹⁸³

Bei genauerer Betrachtung des Williamson-Hall-Anpassung fällt jedoch auf, dass die bei der Synthese erhaltenen Kristallite eine geringere Kristallit-Verspannung aufweisen. Die Dotierung mit Mangan scheint somit einen positiven Einfluss auf die Kristallinität der synthetisierten Nanopulver zu haben. Der mögliche positive Einfluss von Dotanten auf die Kristallinität wurde beispielsweise schon bei ZnO- oder TiO₂-Kristalliten beobachtet.^{184,185} Nach Gleichung 48 ist die thermische Leitfähigkeit proportional zur Kapitza-Leitfähigkeit (thermische Grenzflächenleitfähigkeit). Die Kontaktfläche der verpressten Nanopartikel ist, neben weiteren Oberflächenattributen, von großer Wichtigkeit für den Transport von Wärme über Korngrenzen.^{186–188} Diese Annahme gilt bei einer erhöhten Kristallinität der Nanopartikel und einem damit verbundenen Rückgang von intrinsischen Punktdefekten wie beispielsweise Schwefelfehlstellen (V_S) oder Eisenfehlstellen (V_{Fe}) an der Oberfläche. Auch zeigt die HR-TEM-Aufnahme in Abbildung 11-4b eine nur relativ dünne amorphe Grenzschicht um die Partikel, was für eine hohe Kristallinität über nahezu den gesamten Partikel spricht. Die im Vergleich zu undotiertem Pyrit erhöhte Kristallinität führt damit zu einer erhöhten Kapitza-Leitfähigkeit an den Korngrenzen. Zusammengefasst führt die Dotierung von Pyrit mit Mangan wahrscheinlich zu einer Verringerung des Kapitza-Widerstandes aufgrund der erhöhten Kristallinität der Partikel. Diese Annahme wird durch die nur geringe Dicke der amorphen Grenzschicht um die Partikel unterstützt. Die Anwesenheit der Nebenphase kann vernachlässigt werden, da die thermische Leitfähigkeit von einkristallinem Fe_{0,29}Mn_{0,71}S₂ bei Raumtemperatur bereits im Bereich von etwa 2,7 W/mK liegt.⁷⁶ Im Vergleich zu undotiertem Pyrit erhöht die Zugabe von Mangan die Wärmeleitfähigkeit bei den Dotierungsgarden 2 bis 5 mol% Mangan auf ca. $3,1 \pm 0,3$ W/mK über den gesamten Temperaturbereich.

11.1.5 Der Einfluss der Mangan-Dotierung auf die Gütezahl ZT

Anhand von Gleichung (1) wurde die thermoelektrische Gütezahl der Mangan-dotierten Pyrit-Presslinge berechnet. Hieraus wurde die in Abbildung 11-10 gezeigte thermische Abhängigkeit der Gütezahl ZT erhalten.

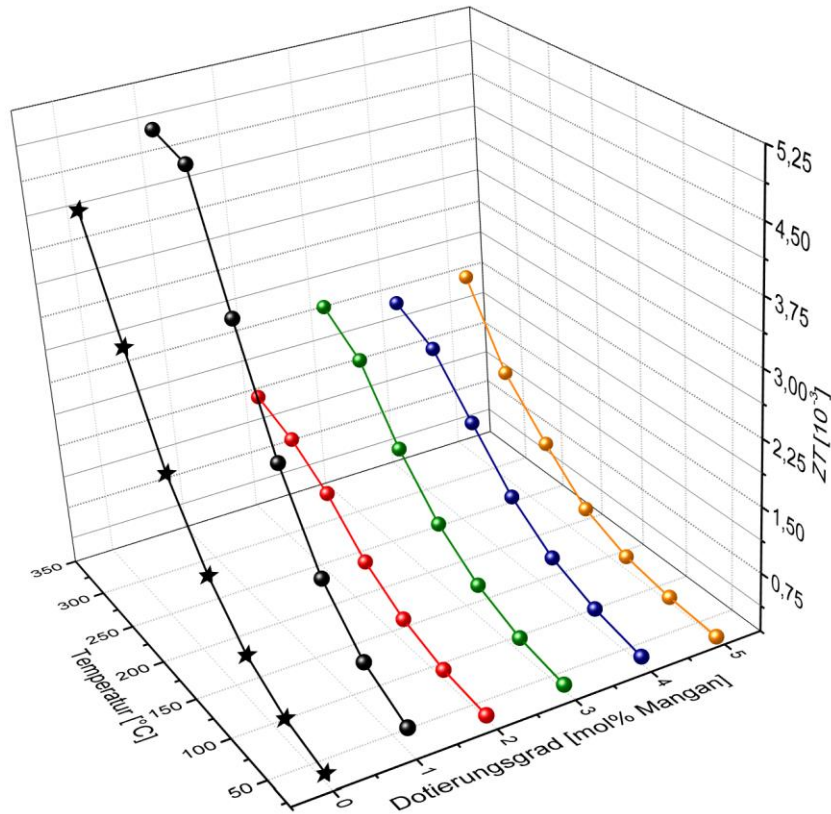


Abbildung 11-10 ZT-Werte der Presslinge bestehend aus Mangan-dotiertem Pyrit in Abhängigkeit von der Temperatur und Dotierungsgrad.

Aufgrund des erhöhten Seebeck-Koeffizienten bei einer gleichzeitig erhöhten elektrischen Leitfähigkeit zeigt der mit 1 mol% Mangan-dotierte Pressling den höchsten ZT-Wert aller Mangan-dotierten Presslinge auf. Der Pressling mit 1 mol% Mangan besitzt bei einer Temperatur von 330 °C einen ZT-Wert von $4,9 \cdot 10^{-3}$ und ist damit im Vergleich zum undotierten Pyrit (ZT: $4,2 \cdot 10^{-3}$ bei 330°C) geringfügig höher. Ein Grund für die recht geringe Verbesserung gegenüber des nicht dotierten Pyrits ist die erhöhte thermische Leitfähigkeit des 1 mol% Mangan-Presslings.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Dotierung von Pyrit mit Mangan nicht eignet, um die thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern. Zwar kommt es zu einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften, allerdings wird diese durch eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit der Presslinge aufgrund einer erhöhten Kristallinität der Nanopartikel wieder relativiert. Auch ist die Ausbildung einer Nebenphase mit einem Seebeck-Koeffizienten vergleichbar zu elementarem Platin sehr hinderlich, da auch die erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Nebenphase überkompensiert wird. In Tabelle 7 sind die wichtigsten thermoelektrischen Parameter des Mangan-dotierten Pyrits bei 330 °C zusammengefasst.

Tabelle 7 Thermoelektrische Parameter des Mangan-dotierten Pyrits bei 330 °C.

Dotierungsgrad (mol%)	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck- Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-3})
1	15,4	119	2,7	4,8
2	9,5	96	3,3	1,6
3	16,2	90	3,3	2,4
4	24,1	70	3,2	2,2
5	27	69	3,4	2,3

11.2 Kobalt-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material

Die Dotierung von Pyrit mit Kobalt weist im Vergleich zum Mangan-dotiertem Pyrit einen wesentlichen Unterschied auf. Bei Kobalt handelt es sich um einen *n*-Typ-Dotanten. Die Ordnungszahl von Kobalt im Periodensystem der Elemente ist um eins größer als die des Eisens. Damit besitzt Kobalt ein Proton bzw. Elektron mehr als Eisen. Dies führt im Falle einer Dotierung mit Kobalt zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Kristall. Bezugnehmend auf die Bandstruktur von Pyrit wird durch die Zugabe von Kobalt ein Defektband knapp unterhalb des Leitungsbandes eingeführt. Aus diesen Defektzuständen können in Folge relativ leicht Elektronen in das Leitungsband injiziert werden. Aufgrund der geringeren effektiven Masse weisen Elektronen zudem eine meist höhere Beweglichkeit in den Bändern auf.

Die Synthese des Kobalt-dotierten Pyrits erfolgte mit einer möglichst stöchiometrischen Einwaage aufgrund der in Abschnitt 8.1.6.3 gezeigten Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten *n*-leitender Pyrite von der Schwefelstöchiometrie.

Bei dem Pressling bestehend aus nanoskaligem Pyrit, welcher mit 5 mol% Kobalt dotiert wurde, muss angemerkt werden, dass der Mittelwert geringfügig von im Rahmen dieser Arbeit bereits veröffentlichten Werten abweicht.⁶⁴ Der Grund hierfür ist, dass eine dritte Synthese von 5 mol% Kobalt dotiertem Pyrit zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht ausreichend charakterisiert war und daher erst jetzt eingerechnet werden konnte. Hierdurch änderten sich sowohl die Mittelwerte der elektrischen Leitfähigkeit als auch des Seebeck-Koeffizient der Probe geringfügig. Dies führte allerdings zu keiner signifikanten Änderung des ZT-Wertes.

11.2.1 Strukturelle Charakterisierung des Kobalt-dotierten Pyrit-Nanopulvers

Die Pulverdiffraktogramme des Kobalt-dotierten Pyrits sind in Abbildung 11-11 gezeigt. Gemäß der Literatur wurden für Kobalt-dotierten Pyrit nur Pulverdiffraktogramme von phasenreinem Pyrit erhalten.¹⁸⁹

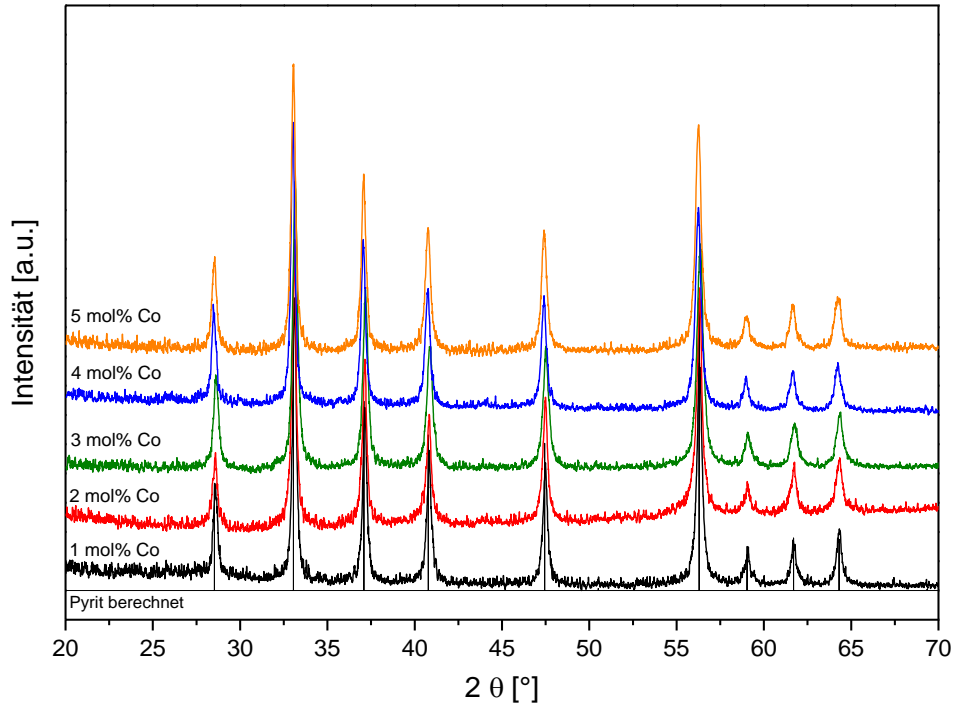


Abbildung 11-11 Röntgenpulverdiffratogramme des Kobalt dotierten Pyrits. Alle Diffraktogramme zeigen phasenreinen Pyrit.

Die durch den Einbau von Kobalt verursachte Verschiebung der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen ist durch die geringe Differenz der Radien der Co^{2+} - bzw. Fe^{2+} -Ionen nur sehr schwach ausgeprägt. Hierdurch kann aufgrund der Reflexverschiebung in einem einzelnen Pulverdiffraktogramm nicht auf den Dotierungsgrad mit Kobalt geschlossen werden. Zudem führt auch eine geringe Differenz in der Schwefelstöchiometrie bereits zu einer Verschiebung der einzelnen Reflexlagen. Aufgrund dessen wurden die Einheitszelle aus mehreren Pulverdiffraktogrammen bestimmt und die sich daraus ergebenden kubischen Zellparameter gemittelt. Die hieraus erhaltene Veränderung des Gitterparameters a des Kobalt-dotierten Pyrits ist in Abbildung 11-12 gezeigt. Aus dieser ist auch zu erkennen, dass die Dotierung des Eisendisulfids mit Kobalt – im Rahmen der Kontrollierbarkeit des Schwefelgehalts - der Vegardschen Regel für Mischkristalle folgt.¹⁹⁰

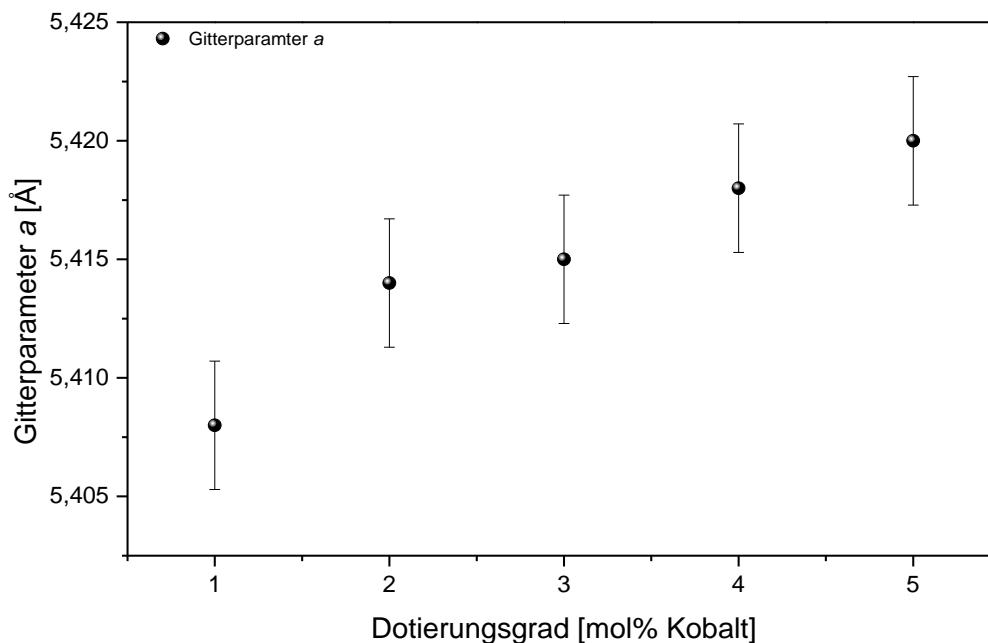


Abbildung 11-12 Darstellung des kubischen Gitterparameters a des Pyrits in Abhängigkeit von der Zugabe an Kobalt. Die Gitterparameter ergeben sich hierbei aus dem Mittel mehrerer Pyrit-Synthesen.

Williamson-Hall-Auftragung des Kobalt-dotierten Pyrits

In Abbildung 11-13 ist die Auftragung nach Williamson-Hall für Kobalt-dotierten Pyrit gezeigt. Im Vergleich zu den Mangan-dotierten Synthesen weisen die Kobalt-dotierten Pyrit-Kristallite eine geringe, mit dem Dotierungsgrad ansteigende Verspannung auf. In Tabelle 8 sind die aus der Williamson-Hall-Auftragung erhaltenen mittleren Kristallitgrößen und -verspannungen aufgezeigt. Die Kristallit-Verspannung zeigt im Gegensatz zur Kristallitgröße einen geringen Anstieg mit dem Dotierungsgrad. Die Nichtbeachtung der Verspannung bei der Kristallitgröße nach Scherrer führt hierbei zu einem geringen Anstieg der Kristallitgröße nach Scherrer mit dem Dotierungsgrad. Ein Grund hierfür ist, dass die Scherrer-Konstante sich aus dem Verhältnis der Reflexhalbwidths zur integralen Reflexbreite berechnet, welche im Falle der Scherrer Gleichung als Gauss-Verteilung angenommen wird. Da es sich bei einem „realen“ Pulverreflex aufgrund von beispielsweise Kristalldefekten nicht um eine Gauss-Verteilungsfunktion handelt, muss diese an sich über eine Lorentz-Funktion berechnet werden. In dem hier gezeigten Fall führt die Nichtberücksichtigung der vergrößerten Kristallit-Spannung zu einer größeren Partikelgröße nach Scherrer.

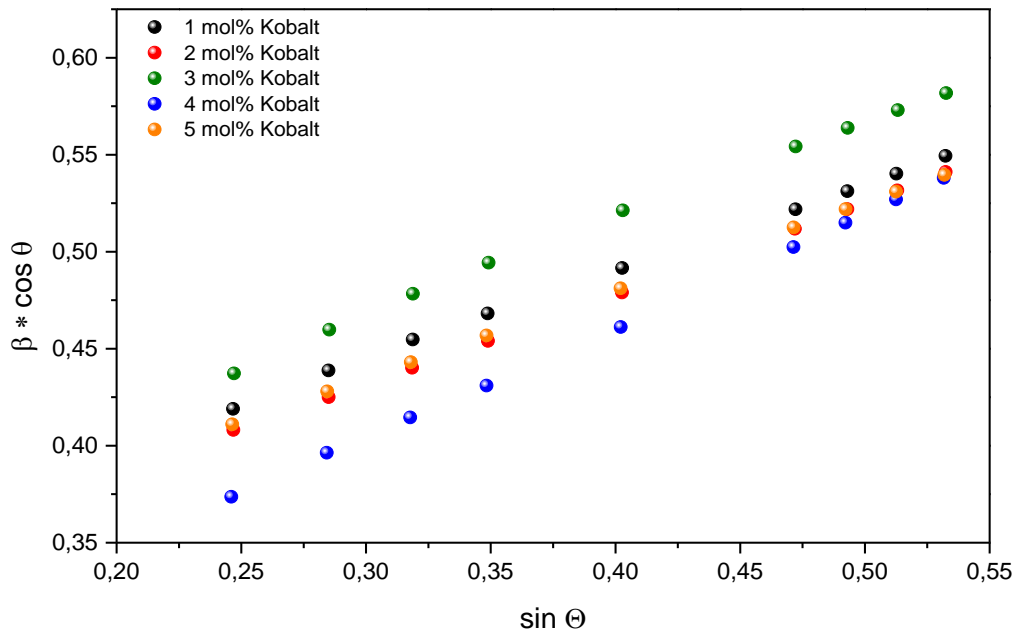


Abbildung 11-13 Williamson-Hall-Auftragung des Kobalt-dotierten Pyrits. Anhand des Schnittpunktes mit der y-Achse kann die Kristallitgröße der einzelnen Synthesen erhalten werden. Die Verspannung der Kristallite kann aus der Steigung der linearen Anpassung erhalten werden.

Tabelle 8 Mittlere Kristallitgröße und -verspannung der Kobalt-dotierten Pyrit-Pulver aus der Williamson-Hall-Auftragung. Zum Vergleich wurden die aus der Scherrer-Gleichung erhaltenen Kristallitgrößen sowie die Scherrer-Konstante aufgeführt.

Proben-Bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit-Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer ((113)-Reflex)	Scherrer Konstante aus dem Pawley-Fit ((113)-Reflex)
1 mol% Kobalt	37	0,20	20	0,64
2 mol% Kobalt	41	0,21	20	0,59
3 mol% Kobalt	36	0,23	21	0,68
4 mol% Kobalt	55	0,25	23	0,67
5 mol% Kobalt	41	0,23	23	0,68

HR-TEM Untersuchung des Kobalt-dotierten Pyrits

In den HR-TEM Aufnahmen des Kobalt-dotierten Pyrits ist zu erkennen, dass diese einem Core-Shell Nanopartikel gleichen (Abbildung 11-14). Die Netzebenen der Nanopartikel befinden sich im Falle des Kobalt-dotierten Pyrits nur im Inneren der Partikel, was für eine amorphe Schale der Nanopartikel spricht. Messungen der Dicke der Grenzschicht an 10 verschiedenen Punkten ergab eine mittlere Dicke der amorphen Schicht von 2 nm.

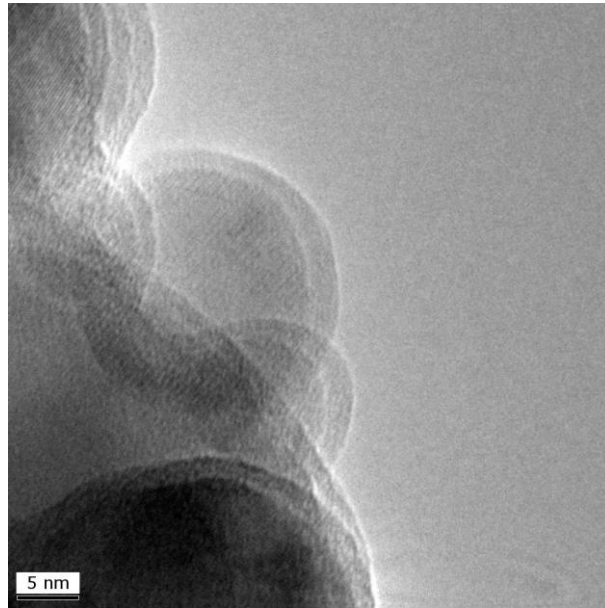


Abbildung 11-14 HR-TEM-Aufnahme von Kobalt-dotierten Pyrit-Nanopartikeln. Die Nanopartikel zeigen einen schalenartigen Aufbau mit Netzebenen im Inneren der Partikel.

11.2.2 Elektrische Leitfähigkeit des Kobalt-dotierten Pyrits

In Abbildung 11-15 ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge aufgezeigt.

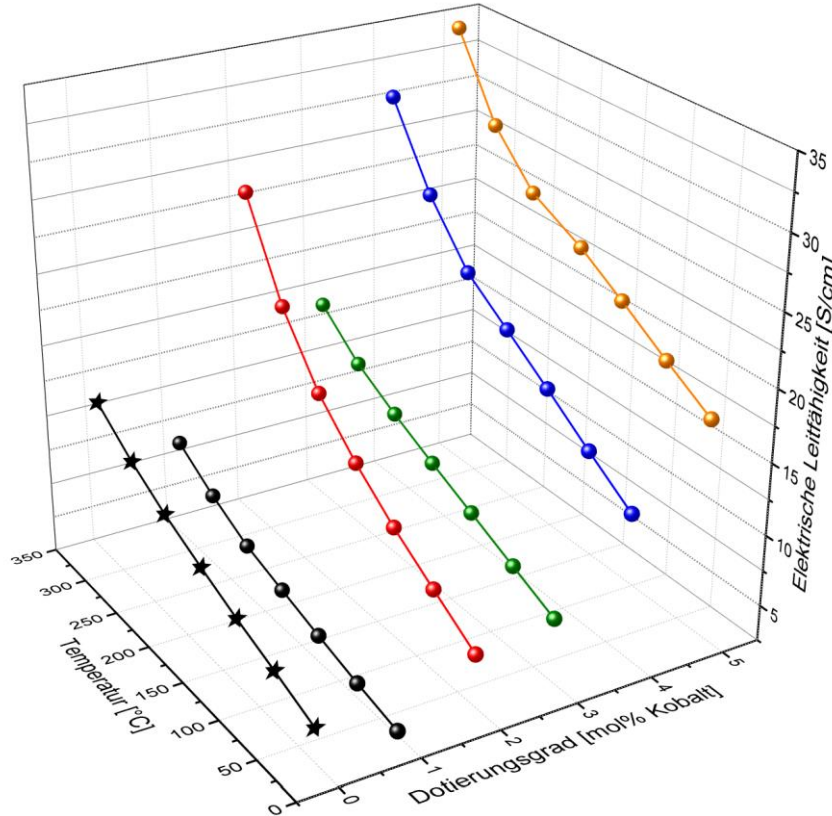


Abbildung 11-15 Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge. Zum besseren Vergleich wurde die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit des undotierten Pyrits eingefügt.

Der Pressling bestehend aus 1 mol% Kobalt-dotiertem Pyrit zeigt eine geringere elektrische Leitfähigkeit als der Pressling des undotierten Pyrits auf. Der Grund hierfür liegt in der Rekombination der durch Dotierung in das System eingebrachten Elektronen mit den positiven Löchern, welche intrinsisch die Majorität der Ladungsträger bilden. Hierdurch sinkt die elektrische Leitfähigkeit des Pyrits, welche gemäß Gleichung (8) von der Gesamtanzahl an Ladungsträgern abhängt. Allgemein führt die Dotierung mit einer geringen Anzahl an Elektronen in einem *p*-Typ Halbleiter zu einer verringerten Gesamtleitfähigkeit. Entsprechendes gilt für die Umkehrung des oben beschrieben Falls, also die *p*-Typ Dotierung eines *n*-Typ Halbleiters. Zudem zeigte Guo *et al.* mit Hilfe von Hall-Messungen, dass nur etwa 10% bis 30% der durch eine Dotierung zugeführten Elektronen in Pyrit tatsächlich zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen können. Aufgrund der hohen Defektkonzentration von Pyrit wurde in Folge vermutet, dass der verbliebene Rest der Elektronen in sogenannten „Deep traps“ verbleibt und nicht in das Leitungsband angeregt werden kann.¹⁹¹ Erst die Dotierung mit 2 mol% Kobalt führt zu einer Erhöhung der elektrischen

Leitfähigkeit gegenüber undotiertem Pyrit. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist auf die erhöhte Beweglichkeit der Elektronen in einem nahezu ungefüllten Leitungsband bei einer gleichzeitig verringerten Korngrenzenbarriere zurückzuführen.¹⁹² Nach *Ferrer et al.* weisen zudem Pyrit-Dünnschichten gegenüber Einkristallen bei einer gleich hohen Ladungsträgerkonzentration eine intrinsisch erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit auf. Auch zeigen Dünnschichten mit einer geringen Ladungsträgerkonzentration eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit, insbesondere wenn es sich um *n*-Typ Pyrit handelte. Hieraus folgt für eine weitere Erhöhung des Dotierungsgrades, dass diese vermutlich zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei einer gleichzeitigen Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit führt.¹⁹³ Diese Annahme erklärt zudem die vergleichsweise stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit der 4 mol% Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge gegenüber der 3 mol% Kobalt-dotierten Presslinge. Die Ladungsträgerkonzentration befindet sich nahe eines optimalen Verhältnisses zwischen Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger. Diese These wird durch die beobachteten Differenzen der elektrischen Leitfähigkeiten von 1- und 2 mol% Kobalt-dotiertem Pyrit sowie 4- und 5 mol% Kobalt-dotiertem Pyrit im Vergleich zu der Differenz zwischen den 3- und 4 mol% Kobalt-dotierten Presslingen gestützt. In Abbildung 11-16 wurde die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit gegen den Dotierungsgrad für 30 °C, 180 °C und 330 °C zur besseren Visualisierung erneut aufgetragen.

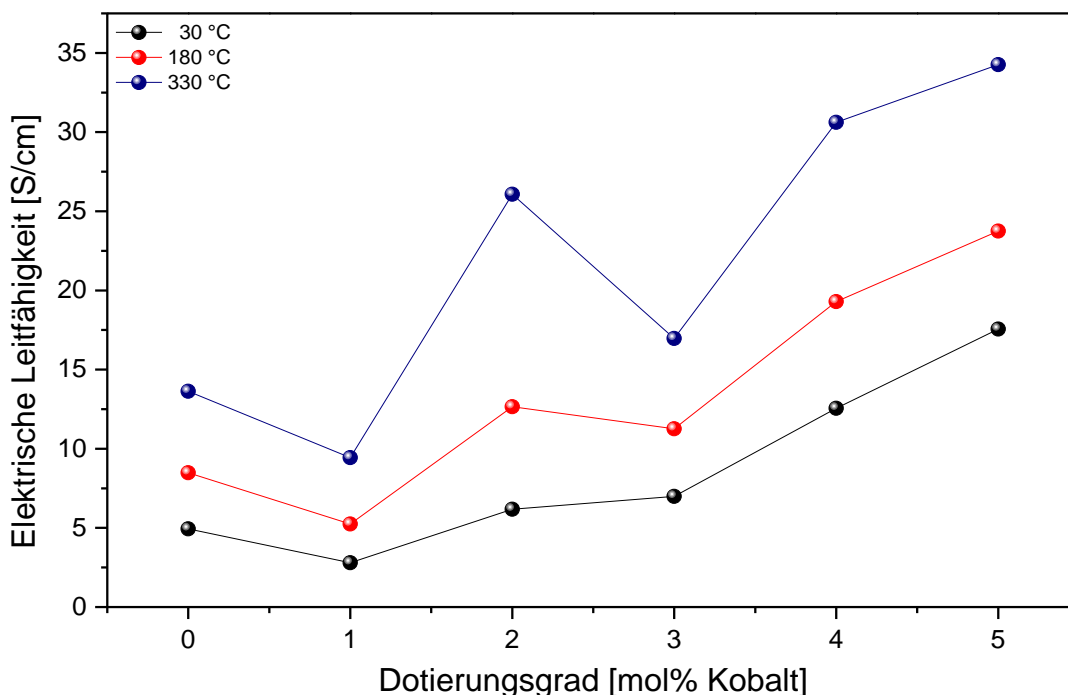


Abbildung 11-16 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Kobalt-dotierten Pyrits in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

11.2.3 Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten

Die Erhöhung der Elektronendichte im Pyrit durch die Dotierung mit Kobalt ist über das gesamte Spektrum der Dotierung anhand des Seebeck-Koeffizienten nachvollziehbar (Abbildung 11-17). Der Seebeck-Koeffizient zeigt durch sukzessive Dotierung eine Änderung des halbleitenden Charakters auf.

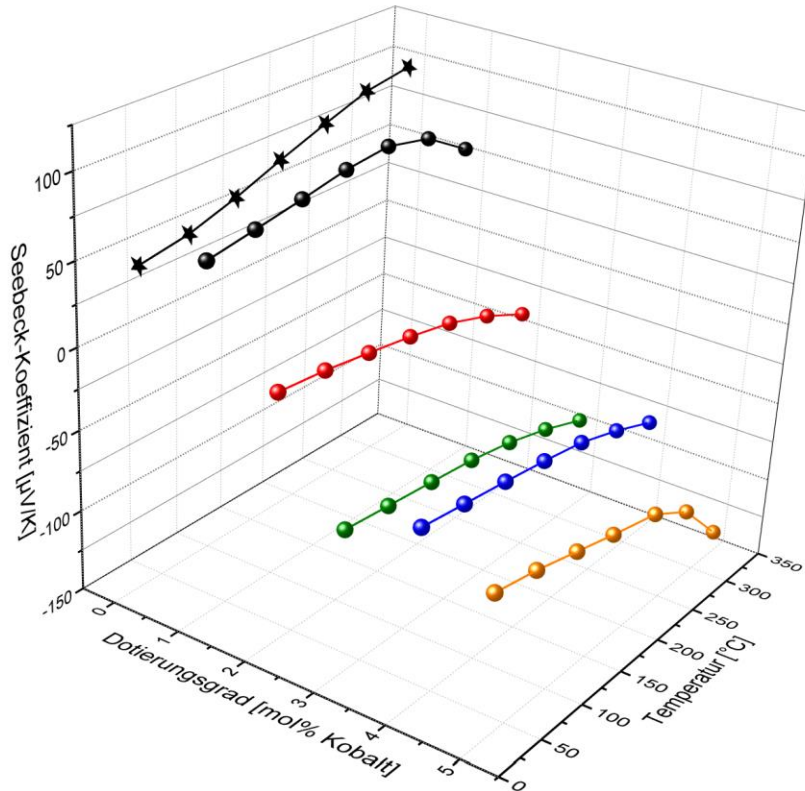


Abbildung 11-17 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der Presslinge aus nanoskaligem, Kobalt-dotiertem Pyrit. Die Änderung des Vorzeichens des Pyrits durch die Dotierung mit Kobalt zeigt die Zunahme der Elektronendichte im Kristall und das Vorhandensein eines freien Elektrons im Leitungsband.

Durch die Zugabe von 1 mol% Kobalt verringert sich der p -leitende Charakter der Kobalt-dotierten Presslinge über den gesamten betrachteten Temperaturbereich. Ab einem Dotierungsgrad von etwa 2 mol% Kobalt und einer Temperatur von etwa 80 °C zeigt der p -leitende Pressling einen Nulldurchgang des Seebeck-Koeffizienten auf. Dieser Vorzeichenwechsel ist meist konform mit einem Wechsel des Halbleitertyps von p -leitend zu n -leitend.¹⁹⁴ Die weitere Erhöhung des Dotierungsgrades führt zu einer Verringerung des Seebeck-Koeffizienten auf -60 $\mu\text{V/K}$ bei 30 °C des 3 mol% Kobalt-dotierten Presslings zu -40 $\mu\text{V/K}$ des 4 mol% Kobalt-dotierten Presslings. Die beobachtete Umkehrung in der Höhe des Seebeck-Koeffizienten bei den Kobalt-dotierten Pyrit-Presslingen 3 mol% Kobalt und 4 mol% Kobalt geht auf eine Differenz in der Schwefelstöchiometrie zurück und zeigt damit, wie empfindlich die elektronischen Eigenschaften von der Schwefelstöchiometrie abhängen. Beide Dotierungsgrade zeigen über den gesamten Temperaturbereich eine recht gleichmäßige

Abnahme des Seebeck-Koeffizienten. Die Dotierung mit 5 mol% Kobalt zeigt bei 30 °C keinen Unterschied zu der Dotierung mit 3 mol% Kobalt auf. Mit ansteigender Temperatur sinkt der Seebeck-Koeffizient des Presslings mit 5 mol% Kobalt jedoch stärker ab als der des 3 mol% Kobalt-dotierten Presslings. Zudem ist ab einer Temperatur von 230 °C eine leichte Intensivierung in der Abnahme des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten. Interessant ist hierbei, dass die Änderung des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten bei etwa $-60\mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur stagniert und auf eine Limitierung des Seebeck-Koeffizienten durch die Bandstruktur beziehungsweise die maximale Zustandsdichte zurückgeht. Dieses Verhalten des Seebeck-Koeffizienten konnte auch von anderen Autoren beobachtet werden, allerdings ist der Grund für diese Stagnation des Seebeck-Koeffizienten auf diesem Level unbekannt.^{192,195} In Abbildung 11-18 ist der Seebeck-Koeffizient für 30 °C, 180 °C und 330 °C gegen den Dotierungsgrad aufgetragen. Bei der Dotierung mit 1 mol% Kobalt zeigt sich zunächst ein Anstieg des Seebeck-Koeffizienten gemäß eines *p*-Typ Halbleiters mit einer anschließenden Kompensation durch Elektronen im Leitungsband. Ab einem Dotierungsgrad von 3 mol% Kobalt weist die Änderung des Seebeck-Koeffizienten einen mit der Temperatur ansteigend, negativen Seebeck-Koeffizienten auf, entsprechend einem reinen *n*-Typ Halbleiters.

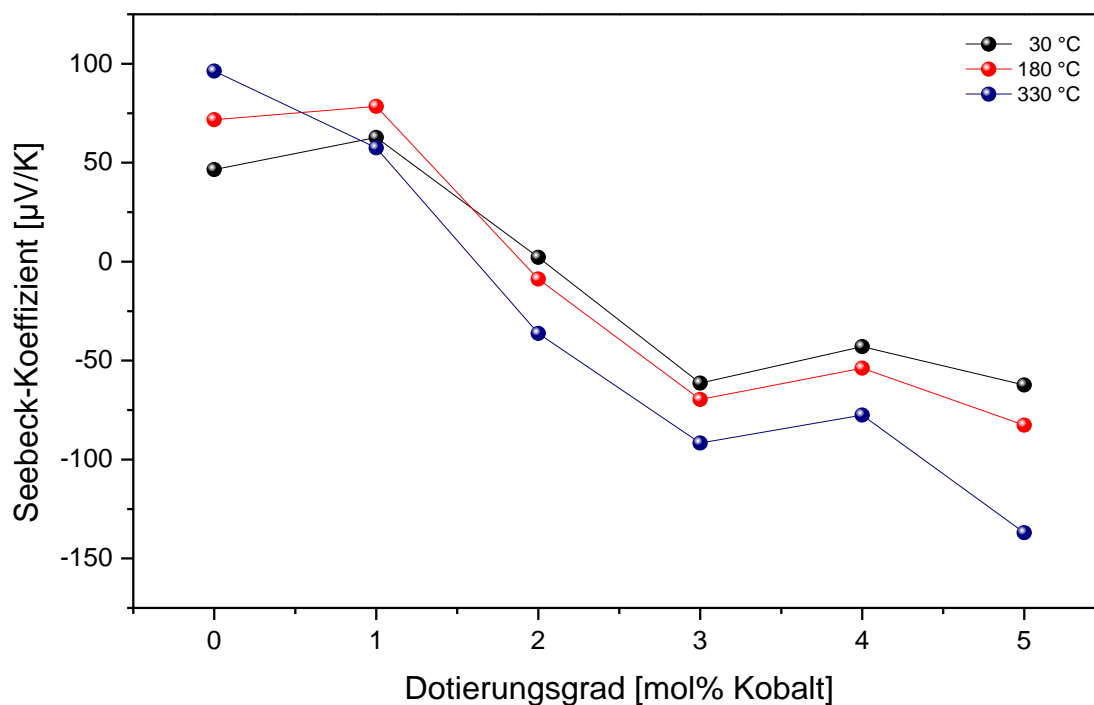


Abbildung 11-18 Änderung des Seebeck-Koeffizienten von Kobalt-dotiertem Pyrit in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

11.2.4 Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge weisen, wie auch schon die Mangan-dotierten Presslinge, eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum undotierten Fall auf. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Kobalt-dotierten Pyrits ist in Abbildung 11-19 gezeigt. Alle Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge weisen eine höhere Wärmeleitfähigkeit als undotierte Pyrit-Presslinge auf. Wie bereits bei den Mangan-dotierten Pyrit-Presslingen ist primär die erhöhte Kristallinität der synthetisierten Nanopartikel für die beobachtete Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit entscheidend, da auch hier die Beträge der erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten nur gering sind. Zudem sind keine Nebenphasen in den synthetisierten Pulvern und Presslingen zu beobachten. Der Pressling, bestehend aus 2 mol% Kobalt-dotiertem Pyrit, weist bei Raumtemperatur eine beinahe doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit wie die Presslinge des undotierten Pyrits auf. Diese sinkt zwar bei höheren Temperaturen, zeigt aber dennoch ein nicht erwartetes Verhalten auf. Auch eine wiederholte Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit zeigte keine Differenz zu der gezeigten Messung auf.

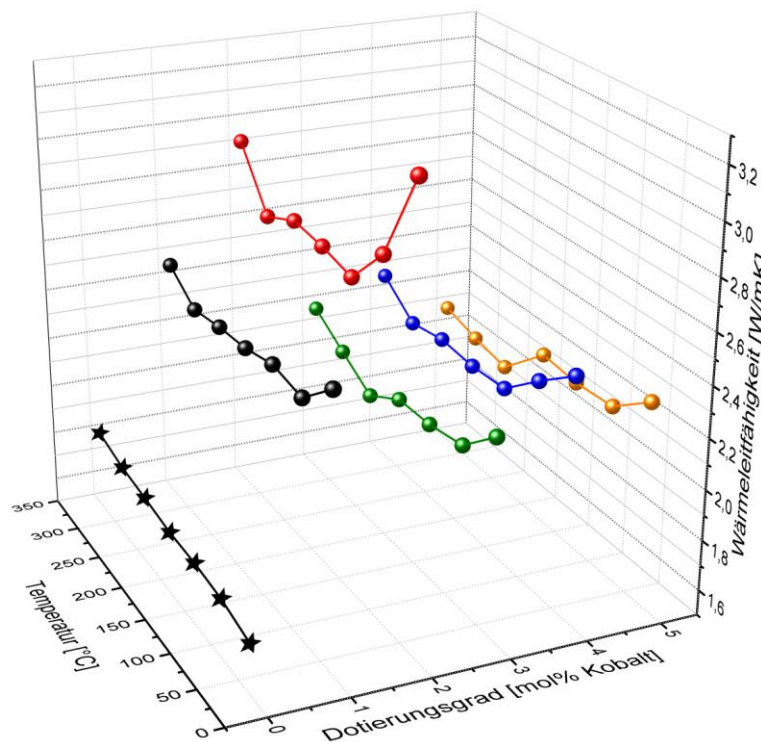


Abbildung 11-19 Wärmeleitfähigkeit der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Dotierungsgrad. Der Pressling bestehend aus 2 mol% Kobalt-dotierten Pyrit weist, ähnlich wie in der elektrischen Leitfähigkeit, ein abweichendes Verhalten in Form einer unerwartet hohen Wärmeleitfähigkeit auf.

Die Wärmeleitfähigkeit der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge mit 1 mol% sowie 3 bis 5 mol% Kobalt liegt über den gesamten Temperaturbereich bei etwa $2,4 \pm 0,3$ W/mK. Dies ist konsistent mit den Erwartungen, da die geringe Massendifferenz von Kobalt und Eisen zu keiner

beobachtbaren Änderung der Wärmeleitfähigkeit durch Streuprozesse führen sollte. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit ist unter Einbeziehung des Dotierungsgrades von 2 mol% Kobalt etwa 0,3 W/mK niedriger als die der Mangan-dotierten Pyrit-Presslinge. Der wesentliche Grund hierfür ist die in Abbildung 11-14 gezeigte amorphe Grenzschicht, welche als zusätzliche Streuebene für Phononen wirkt und so die Wärmeleitfähigkeit zwischen den einzelnen Partikeln verringert.

11.2.5 Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf die Gütezahl ZT

Der enorme Einfluss des Seebeck-Koeffizienten auf den ZT-Wert führt gerade bei den niedrigen Dotierungsgraden zu einer geringen Güte des Materials. In Abbildung 11-20 sind die ZT-Werte des Kobalt-dotierten Pyrits im Vergleich zum undotierten Pyrit aufgezeigt.

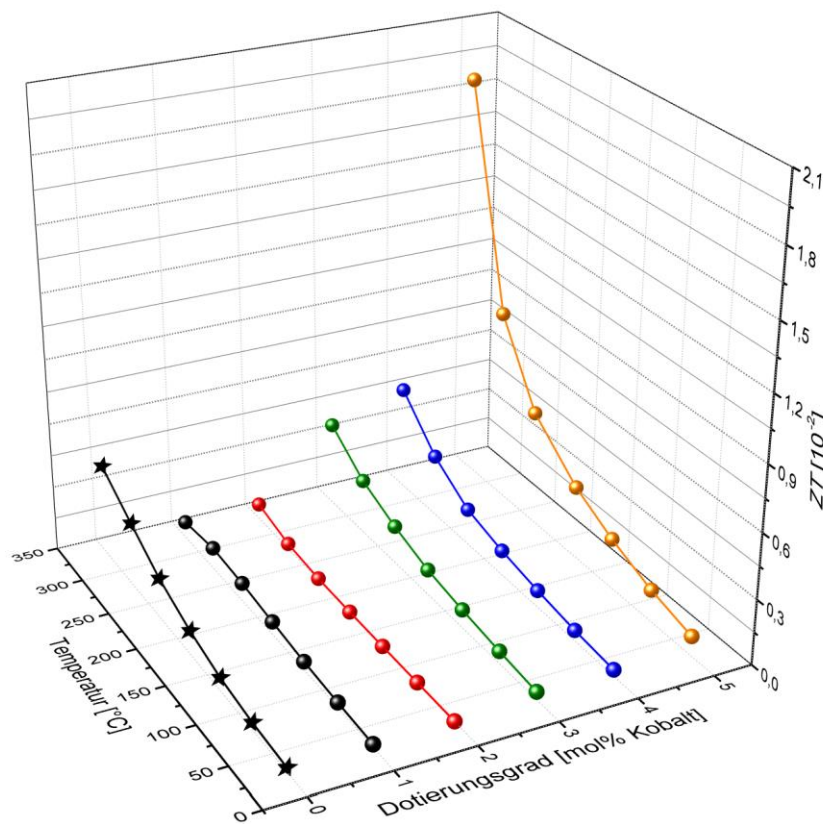


Abbildung 11-20 Temperatur- und Dotiergradabhängigkeit des ZT-Wertes der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge. Zur besseren Einordnung wurde der ZT-Wert von undotierten Pyrit mit aufgeführt.

Bei dem 1 mol% Kobalt-dotierten Pyrit-Pressling führt die vergleichsweise niedrige elektrische Leitfähigkeit in Verbindung mit einem moderaten Seebeck-Koeffizienten und einer höheren thermischen Leitfähigkeit zu einem im Vergleich zum undotierten Pyrit vielfach geringeren ZT-Wert. Der extrem geringe ZT-Wert des Presslings bestehend aus 2 mol% Kobalt-dotierten Pyrit von $1,5 \cdot 10^{-8}$ bei 80 °C geht auf den bei dieser Temperatur stattfindenden Nulldurchgang des Seebeck-Koeffizienten zurück. Die Presslinge der 3 mol% Kobalt und 4 mol%

Kobalt-dotierten Presslinge zeigen einen nahezu identischen Verlauf des ZT -Wertes. Für die Dotierung mit 5 mol% Kobalt wurde mit $\sim 0,02$ der bisher höchste ZT -Wert der hier untersuchten Pyrit-Proben erhalten.

In Tabelle 9 sind die wichtigsten thermoelektrischen Parameter des Kobalt-dotierten Pyrits bei 330 °C zusammengefasst.

Tabelle 9 Thermoelektrische Parameter des Kobalt-dotierten Pyrits bei 330 °C.

Dotierungsgrad (mol%)	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck- Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-3})
1	9	57	2,5	0,8
2	26	-36	2,9	0,7
3	17	-92	2,2	3,9
4	31	78	2,3	4,0
5	34	-137	2,1	18,6

11.3 Nickel-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material

Die Dotierung von Pyrit mit Nickel geht auf die Überlegung und den Verweis von *Lehner et al.* aus dem Jahre 2012 zurück.³⁸ Nach diesem zeigt Nickel-dotierter Pyrit bei etwa gleichbleibender Ladungsträgerkonzentration eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit. Für die Verwendung von Pyrit als thermoelektrischem Material wäre dies von Vorteil, da die elektrische Leitfähigkeit bei gleicher Ladungsträgerkonzentration damit bei nahezu unverändertem Seebeck-Koeffizienten ansteigt.

Bei Nickel sollte es sich, nach der Stellung im Periodensystem der Elemente, um einen effektiven Dotanten handeln, da Nickel zwei zusätzliche Elektronen der Kristallstruktur bereitstellt. Allerdings liegen die von Nickel primär induzierten Zustände in etwa in der Mitte der Bandlücke von Pyrit und sollten damit nur bedingt die Ladungsträgerkonzentration beeinflussen können.³⁶ Mit Hilfe der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) konnte allerdings gezeigt werden, dass durch die Dotierung mit Nickel nahe des Leitungsbandes ein weiteres schwaches Band induziert wird, das potenziell Ladungsträger in das Leitungsband transferieren kann.^{36,38,196} Hieraus ergibt sich, dass es sich bei Nickel um einen schwachen *n*-Typ-Dotanten handeln sollte.

Die Synthese des Nickel dotierten Pyrits erfolgt aufgrund des schwachen *n*-Typ-Dotierung Verhaltens mit einer möglichst stöchiometrischen Einwaage. Alle gezeigten Messungen sind auf die Mittelwertbildung von mindestens zwei Synthesen und damit zwei Presslingen des gleichen Dotierungsgrades zurückzuführen.

11.3.1 Strukturelle Charakterisierung des Nickel-dotierten Pyrit-Nanopulvers

In Abbildung 11-21 sind die Pulverdiffraktogramme der Synthesen von Nickel-dotierten Pyrit gezeigt. Alle Dotierungsgrade weisen in Übereinstimmung mit der Literatur, nur die Reflexe von phasenreinem Pyrit auf.¹⁷⁵

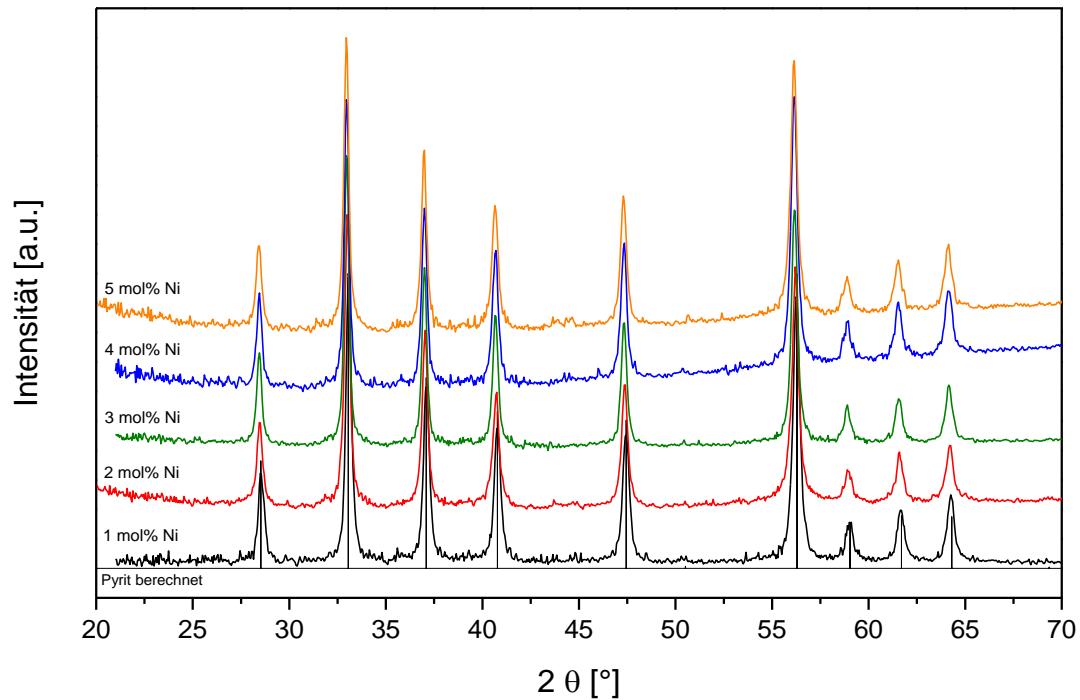


Abbildung 11-21 Pulverdiffraktogramme des Nickel-dotierten Pyrits. Alle Synthesen sind frei von einer Nebenphase. Die Differenzen im Messbereich gehen auf externe Manipulationen der Einstellungen des Programms zurück, beeinflussen allerdings die Vergleichbarkeit der Messungen nicht.

Der Einbau von Nickel führt aufgrund der Größendifferenz zwischen dem Ni^{2+} -Ions und dem Fe^{2+} -Ions zu einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten. Die Dotierung mit Nickel führt somit zu einer Aufweitung der Gitterabstände und damit zu einer Vergrößerung der Elementarzelle. In Abbildung 11-22 ist die Änderung des kubischen Zellparameters a mit dem Dotierungsgrad an Nickel gezeigt. Die Dotierung mit Nickel erfüllt gemäß der Literatur die Vegardsche Regel für Mischkristalle ausgehend von FeS_2 ($5,416 \text{ \AA}$)¹⁵⁶ und NiS_2 ($5,677 \text{ \AA}$).¹⁹⁷

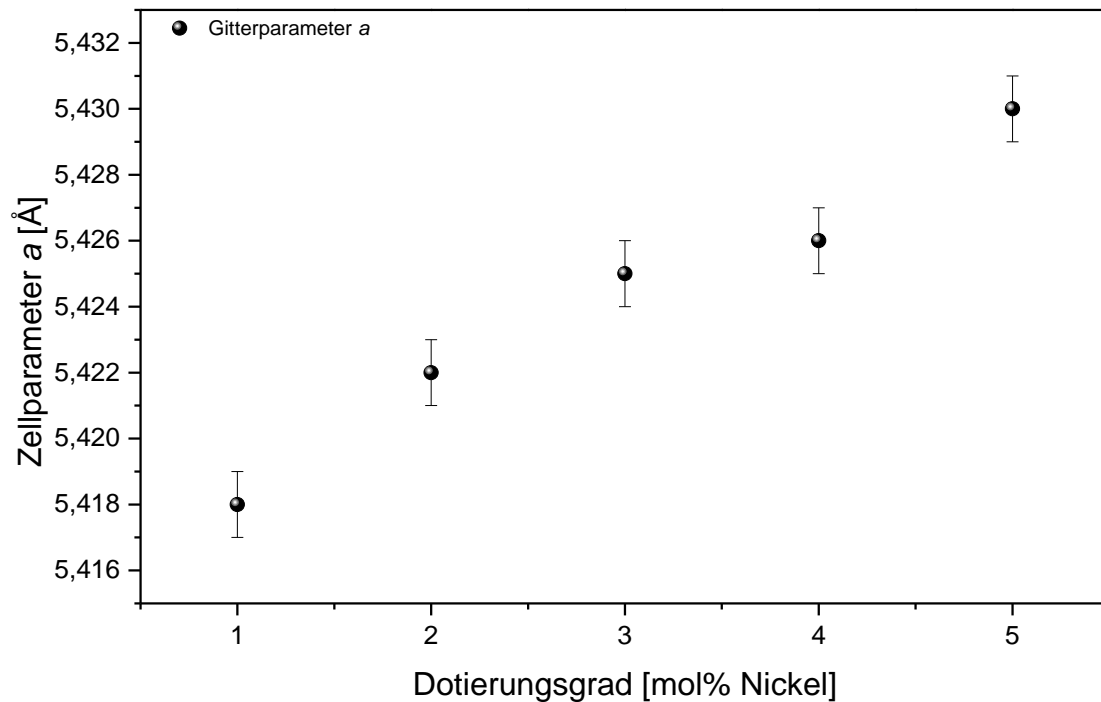


Abbildung 11-22 Auftragung der Änderung des Zellparameters a mit dem Dotierungsgrad für die Nickel-dotierten Pyrit-Synthesen. Die Gitterparameter wurden, wie bereits allgemein angemerkt, aus Mittelwerten verschiedener Pulversynthesen erhalten.

Williamson-Hall-Auftragung des Nickel-dotierten Pyrits

Anhand von Abbildung 11-23 ist über die lineare Auftragung in Form des Williamson-Hall-Auftragung die Kristallitgröße sowie die Kristallit-Verspannung für die Nickel-dotierten Pyrit Synthesen gezeigt.

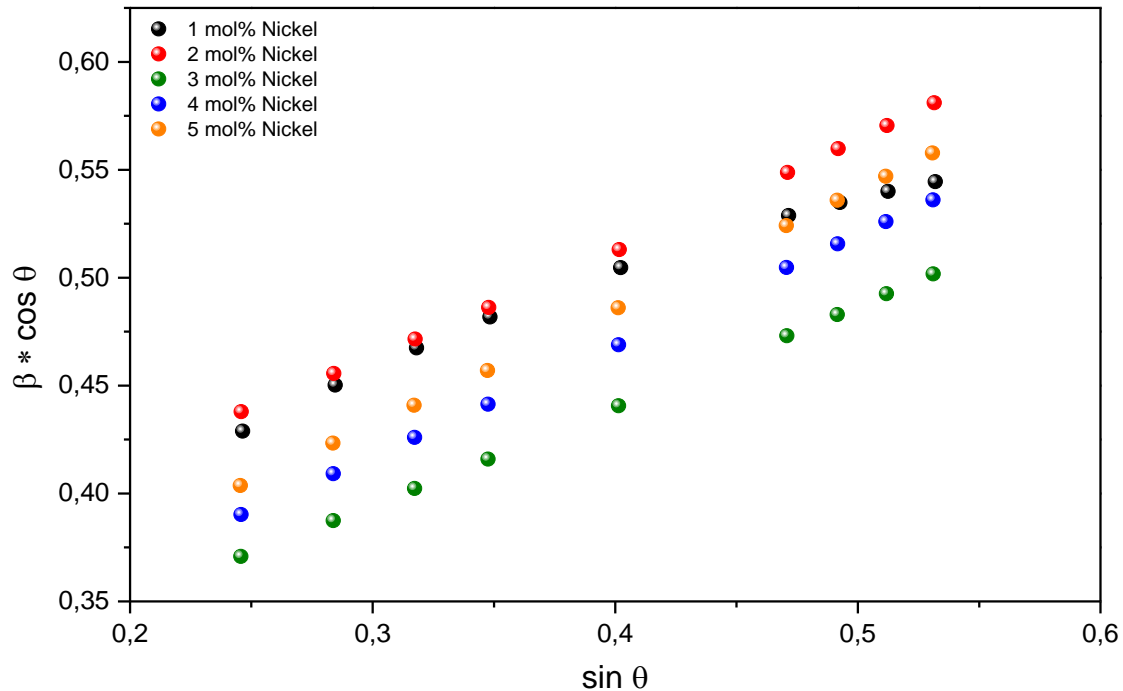


Abbildung 11-23 Williamson-Hall-Auftragung des Nickel-dotierten Pyrits. Anhand des Schnittpunktes mit der y-Achse kann die Kristallitgröße der einzelnen Synthesen erhalten werden. Die Verspannung der Kristallite kann aus der Steigung der linearen Anpassung erhalten werden. Die Dotierung mit 1% Nickel zeigt eine Abweichung vom linearen Verhalten.

Die Dotierung mit 1 mol% Nickel zeigt hierbei eine Abweichung der üblicherweise beobachteten linearen Abhängigkeit von $\beta \cdot \cos \theta$ (β = integrale Reflexbreite) gegen $\sin \theta$. Abweichungen von der Linearität zeigen sich, wenn die Gültigkeit der Stokes-Wilson-Näherung der Annahme, dass die erzeugten lokalen Gradienten der Kristallit-Verspannung zu vernachlässigen sind, keine Gültigkeit besitzt. Im Falle der Dotierung mit 1 mol% Nickel weist der Quotient aus Halbwertsbreite der Reflexe und integraler Reflexbreite keine lineare Abhängigkeit vom reziproken Gitterabstand des Kristalliten auf, sondern zeigt eine nichtlineare Abhängigkeit höherer Ordnung. Gründe hierfür können die Ausbildung von Zwillingen entlang einer Vorzugsrichtung, ein verzerrtes reziprokes Kristallgitter, die Ausbildung von Kristalliten mit einer stark ausgeprägten Oberflächenstruktur in Verbindung mit einer nur schwach ausgeprägten Änderung im reziproken Gitter oder die Ausbildung von Stapelfehlern verschiedener Domänen im Kristall mit einem unterschiedliche Gitterabstand parallel zur Stapelrichtung sein.^{198,199} Die Abweichung von der Linearität kann somit durchaus als ein Hinweis auf eine extrem hohe Anzahl an Defekten im Kristallit interpretiert werden. Diese oben angesprochenen Abweichungen von der Linearität der

Williamson-Hall-Auftragung gelten allerdings nur dann, wenn es sich um eine positive Öffnung der Hyperbel handelt. Der negativen Öffnung der Hyperbel weist hingegen auf eine nicht triviale Bestimmung des Untergrundes der einzelnen Reflexe hin. Allerdings ist hierbei anzumerken, dass auch in weiteren Synthesechargen die beobachtete Hyperbel zu beobachten war.

In Tabelle 10 sind die erhaltenen Kristallitgrößen, Kristallit-Verspannungen aus der Williamson-Hall-Auftragung sowie die mittels der Pawley-Anpassung berechneten Kristallitgrößen nach Scherrer und die Scherrer-Konstante für die Nickel-dotierten Pyrit-Nanopulver zusammen gefasst.

Tabelle 10 Mittlere Kristallitgröße und Verspannung der Nickel-dotierten Pyrit-Nanopulver aus der Williamson-Hall-Auftragung. Zum Vergleich wurden die aus dem Pawley-Fit berechneten Kristallitgrößen nach Scherrer sowie die Scherrer-Konstante mit aufgeführt.

Proben- Bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit- Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer ((113)-Reflex)	Scherrer-Konstante aus dem Pawley-Fit ((113)-Reflex)
1 mol% Nickel	40	0,18	24	0,70
2 mol% Nickel	37	0,24	18	0,63
3 mol% Nickel	45	0,21	27	0,69
4 mol% Nickel	46	0,23	25	0,69
5 mol% Nickel	44	0,24	22	0,67

HR-TEM Untersuchung des Nickel-dotierten Pyrits

In Abbildung 11-24 sind die HR-TEM-Aufnahmen von Nickel-dotierten Pyrit-Nanopartikel aufgezeigt. Wie bereits die Mangan- und Kobalt-dotierten Pyrit-Nanopartikeln, zeigen auch die Nickel-dotierten Pyrit-Nanopartikel eine amorphe Grenzschicht auf. Diese wurde an 10 verschiedenen Punkten vermessen und zeigt eine mittlere Dicke der Grenzschicht von $2,3 \pm 0,1$ nm.

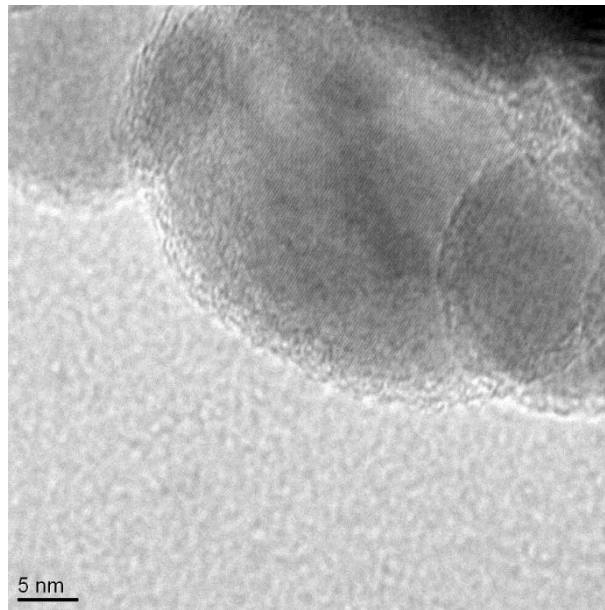


Abbildung 11-24 HR-TEM Aufnahme von Nickel-dotierten Pyrit-Nanopartikeln mit Netzebenen im Inneren der Partikel und einem amorphen Grenzbereich.

11.3.2 Elektrische Leitfähigkeit des Nickel-dotierten Pyrits

Die elektrische Leitfähigkeit der Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge zeigt eine bilaterale Beeinflussung. Die Dotierung mit einer geringen Menge an Nickel (1 mol% Nickel) führt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Mit ansteigendem Dotierungsgrad kommt es zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit, die bei einem Dotierungsgrad von 4 mol% Nickel ein Minimum von 5,3 S/cm und damit die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem Pyrit erreicht (Abbildung 11-25).

Einzig die Dotierung mit 5 mol% Nickel weist eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit auf. Die Ursache für den erneuten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ist wahrscheinlich die erhöhte Anzahl an Elektronen im Leitungsband aufgrund des schwach ausgeprägten Nickel-Donorbandes unterhalb des Pyrit-Leitungsbandes. Im Falle des Nickel-dotierten Pyrits ist der Einfluss des schwach ausgeprägten Nickel-Donorbands bei geringen Nickelkonzentrationen noch so schwach ausgeprägt, dass ein Großteil der Elektronen des schwachen Donorbandes mit den Defekt-Akzeptorzuständen des Pyrits in der Mitte der Bandlücke rekombinieren. Gleichzeitig führt ein Ansteigen der Konzentration der positiven Ladungsträger des Valenzbandes durch Defekt-Akzeptorzustände oberhalb des Valenzbandes zur Ausbildung der in Abschnitt 5.1 genannten Barriere aufgrund der positiv geladenen Oberflächen-Zuständen. Diese verringern wiederum durch Coulomb-Wechselwirkungen die Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen den Nanopartikeln. Mit der Zunahme des Dotierungsgrades kommt es bei einem Dotierungsgrad von schließlich 5 mol% Nickel zu einer Überkompensation der Coulomb-Barriere sowie der Ladungsträgerrekombination. Der beobachtete Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der Reduktion der

Ladungsträgerbeweglichkeit wurde im Jahr 2008 bereits von *Ho et al.* beobachtet und dort ebenfalls auf Rekombinationsprozesse zurückgeführt.²⁰⁰ Die Bestimmung der tatsächlichen Ursache ist allerdings schwierig, da eine Hall-Messung immer die mittlere Beweglichkeit aller Ladungsträger beziehungsweise die Gesamtanzahl der freien Ladungsträger in einem System darstellt und nicht zwischen diesen unterscheiden kann. Auch weisen *Ares et al.* auf diverse Probleme bei Hall-Messungen in Pyrit hin.¹⁹⁴ Nach *Ares et al.* ist die Bestimmung des Ladungsträgertyps in Pyrit nicht unproblematisch, da sowohl Seebeck-Messungen zur Bestimmung des Ladungsträgertyps als auch Hall-Messungen aufgrund von Strukturdefekten gegensätzlich sein können. Gründe hierfür sind nach *Ares et al.* die Verhältnisse der Ladungsträgerkonzentrationen sowie deren Beweglichkeit. Die Einbeziehung des Seebeck-Koeffizienten weist im Falle des 5 mol% Nickel-dotierten Pyrits allerdings darauf hin, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit im Leitungsband stark erhöht ist. In Abbildung 11-26 wurde die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit gegen den Dotierungsgrad für 30 °C, 180 °C und 330 °C aufgetragen. Die Dotierung mit Nickel führt zwar zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, verringert sich aber mit fortschreitendem Dotierungsgrad. Ab 5 mol% Nickel kommt dann zu einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der oben beschriebenen Ursachen.

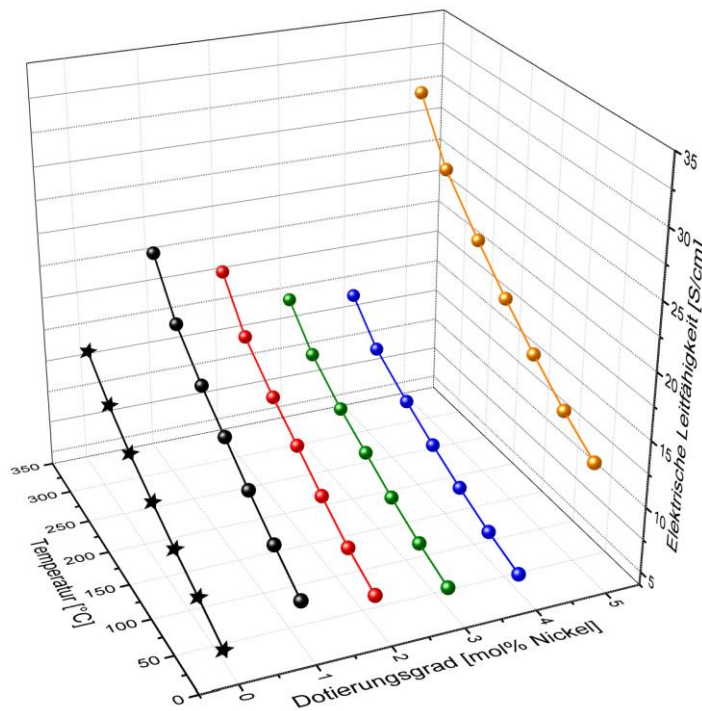


Abbildung 11-25 Temperaturabhängigkeit der Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge. Die elektrische Leitfähigkeit der synthetisierten Proben sinkt mit dem Dotierungsgrad. Die Dotierung mit 5 mol% Nickel zeigt unterdessen eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit.

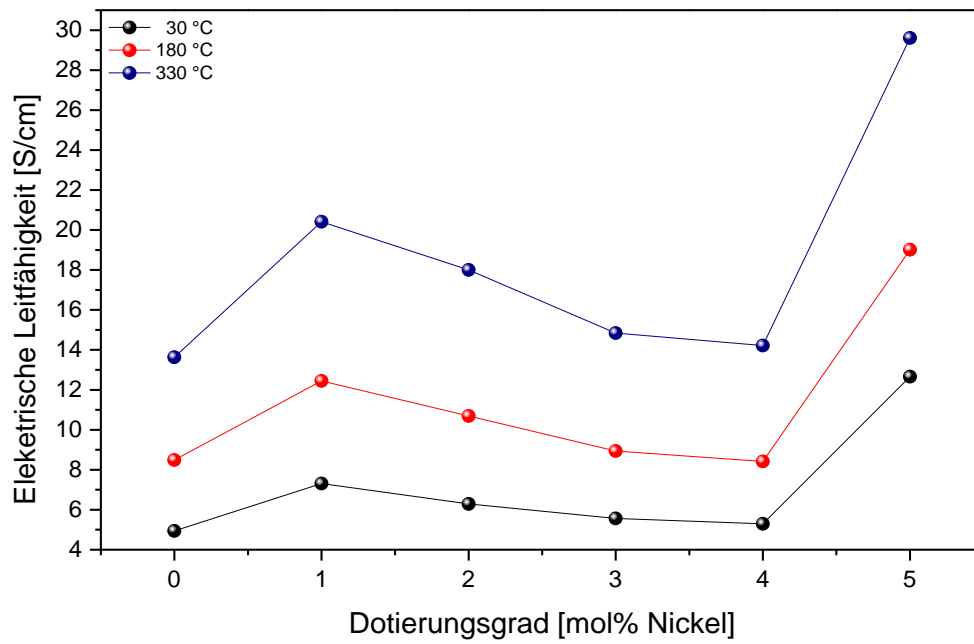


Abbildung 11-26 Änderung der elektrische Leitfähigkeit des Nickel-dotierten Pyrits in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

11.3.3 Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten

Da die Analyse des temperaturabhängigen Verlaufes der Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge relativ komplex ist, ist in Abbildung 11-27 zunächst die Änderung des Seebeck-Koeffizient mit dem Dotierungsgrad für 30 °C, 180 °C und 330 °C gezeigt.

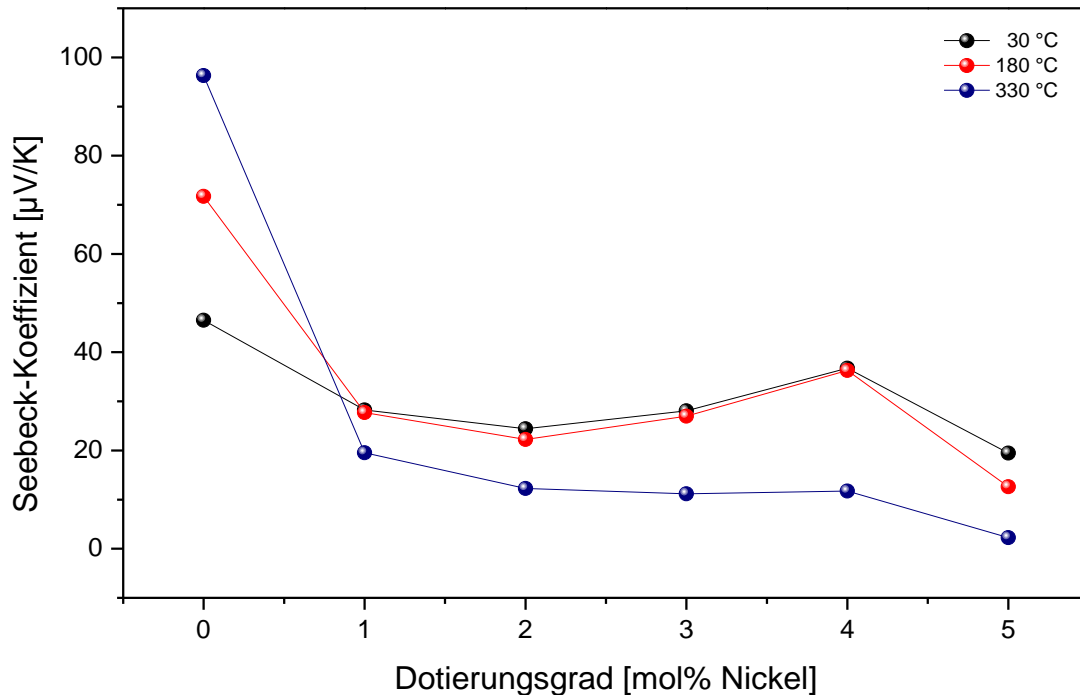


Abbildung 11-27 Änderung des Seebeck-Koeffizienten mit dem Dotierungsgrad für 30 °C, 180 °C und 330 °C.

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei Nickel vorwiegend um einen *n*-Typ Dotanten mit Zuständen in der Mitte der Bandlücke von FeS₂. Die kontinuierliche, verhältnismäßig schwache Verringerung des Seebeck-Koeffizienten zeigt den geringen Einfluss des schwachen Elektronendonator-Bandes unterhalb des Leitungsbandes auf. Mit Zunahme des Dotierungsgrades verringert sich zunächst der bei Raumtemperatur zu beobachtende Seebeck-Koeffizient mit einem erneuten Anstieg bei den Dotierungsgraden, 3- und 4 mol% Nickel. Eine mögliche Ursache hierfür ist die hohe Empfindlichkeit des Seebeck-Koeffizienten bezüglich der Schwefelstöchiometrie. Beide Dotierungsgrade zeigen einen für die Temperatur und den Dotierungsgrad zu hohen Seebeck-Koeffizienten. Auffällig ist zudem, dass der Seebeck-Koeffizienten erst mit höherer Temperatur eine Änderung erfährt. Die genauere Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten erfolgt in Abbildung 11-28.

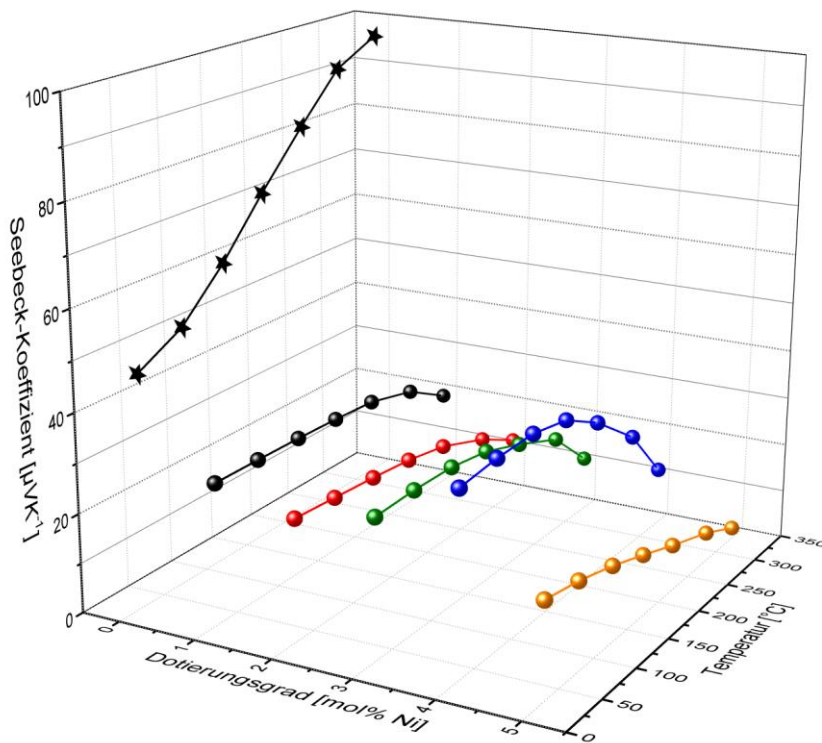


Abbildung 11-28 Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der verschiedenen Nickeldotierungen vom Dotierungsgrad und der Temperatur. Der Einfluss eines Elektronendonorzustandes von Nickel unterhalb des Leitungsbandes wird durch die temperaturabhängige Messung des Seebeck-Koeffizienten durch Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen mit Erhöhung des Dotierungsgrades gestützt.

Die Synthesen mit 1 mol% Nickel weisen einen nahezu temperaturunabhängigen Seebeck-Koeffizienten auf, der ab ca. 280 °C leicht einbricht, während die 2 mol% Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge eine Verringerung des Seebeck-Koeffizienten bereits ab einer Temperatur von 230 °C zeigen. Der Pressling bestehend aus 3 mol% Nickel-dotiertem Pyrit zeigt diese Verringerung des Seebeck-Koeffizienten bereits ab 180 °C. Das Verhalten der 4 mol% Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge zeigt auch hier einen Einbruch bei ca. 180 °C, allerdings ist der Grund hierfür wahrscheinlich die Schwefelstöchiometrie und abschließend die Dotierung mit 5 mol% Nickel, welche bereits ab 80 °C einen Abfall des Seebeck-Koeffizienten aufzeigt. Durch die systematische Erhöhung der Dotierungskonzentration kommt es zu einer dem Dotierungsgrad entsprechenden Erhöhung der Elektronen im Leitungsband. Damit führt die erhöhte Anzahl an Elektronen zu einer sukzessiven Änderung des Halbleiter-Typs. Aufgrund der geringen Ausprägung des Donorbandes ($8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ Elektronen) präsentiert sich allerdings nur eine schwache Änderung des Seebeck-Koeffizienten. Damit unterstützen die gemachten Messungen des Seebeck-Koeffizienten die Hall-Messungen und das erstellte Model von *Lehner et al.*³⁸

11.3.4 Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit

Auch im Falle der Dotierung mit Nickel zeigt sich kaum ein Einfluss auf die Phononenstreuung an den eingebrachten Nickel-Atomen (siehe Abbildung 11-29). Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit zeigt Ähnlichkeiten zu den Einflüssen der Dotierungen mit Mangan und Kobalt. Zwar weisen die unterschiedlichen Dotierungsgrade keine logische Struktur bezüglich der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit auf, es ist allerdings offensichtlich, dass der generelle Einfluss der Nickel-Dotierung auf die Kristallinität der Partikel schwächer ausgeprägt ist als beispielsweise der des Mangans. Der Einfluss von Nickel auf die Kristallinität des synthetisierten Pyrits wurde auch von *Lehner et al.* beobachtet und bestätigt damit die gemachten Annahmen.³⁸ Die Wärmeleitfähigkeit aller Presslinge, bestehend aus Nickel-dotiertem Pyrit, zeigen eine mittlere Wärmeleitfähigkeit von $\sim 2,3$ W/mK und sind damit $0,3$ W/mK niedriger als die mittlere Wärmeleitfähigkeit der Kobalt-dotierten Pyrit-Presslinge sowie etwa $0,6$ W/mK niedriger als die der Mangan-dotierten Pyrit-Presslinge. Die amorphe Grenzschicht der Nickel-dotierten Pyrit-Nanopartikel ist mit $2,3$ nm Dicke geringfügig größer als die der bereits besprochenen Dotierungen (Mangan bzw. Kobalt). Dies führt zu einer weiter reduzierten Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Streuung von Phononen an dieser amorphen Grenzschicht.

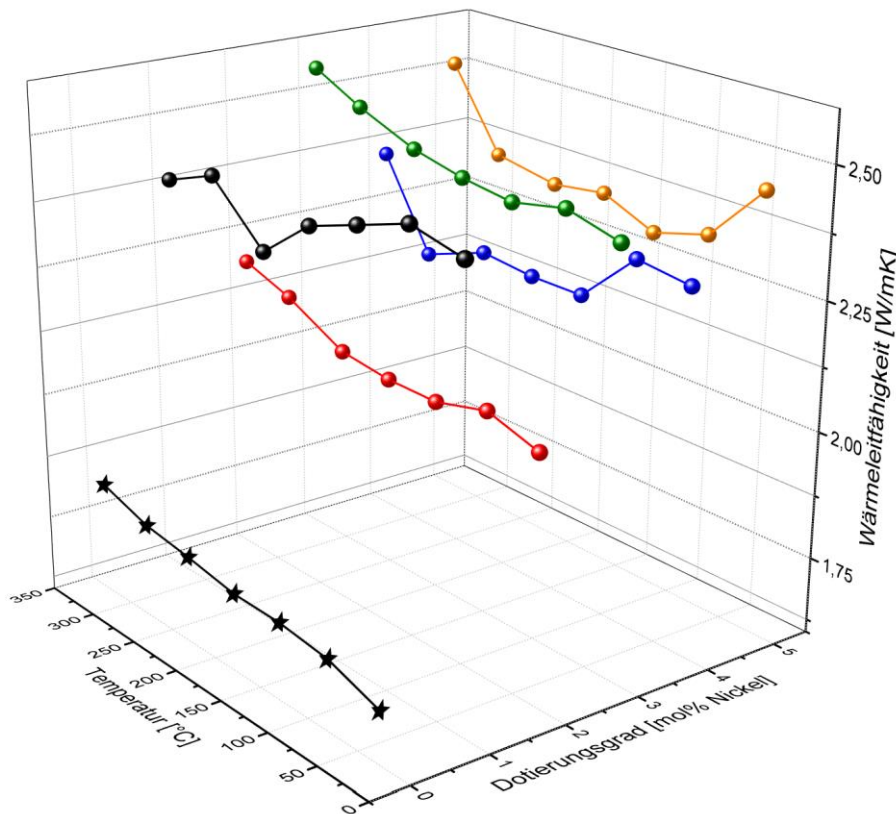


Abbildung 11-29 Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit der Presslinge liegt bei $2,3 \pm 0,3$ W/mK.

11.3.5 Der Einfluss der Nickel-Dotierung auf die Gütezahl ZT

Für die Gütezahl ZT der Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge werden nur extrem geringe Werte von maximal $2 \cdot 10^{-4}$ für den 1 mol% Nickel-dotierten Pyrit-Pressling bei 330 °C erhalten (siehe Abbildung 11-30).

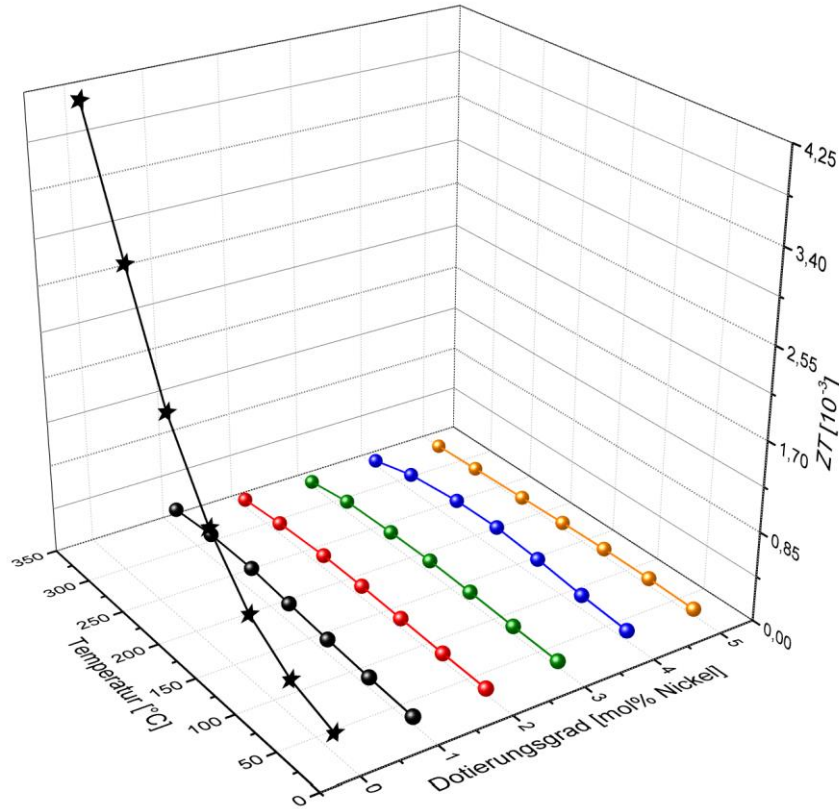


Abbildung 11-30 Temperatur- und Dotierungsgradabhängigkeit des ZT -Wertes der Nickel-dotierten Pyrit-Presslinge. Der ZT -Wert des undotierten Pyrits ist etwa um den Faktor 10 höher.

Der wesentliche Grund für derart niedrige ZT -Werte ist der Einbruch des Seebeck-Koeffizienten durch die geringe Menge an Donorelektronen, welche durch den schwach ausgeprägten Donorzustand unterhalb des Pyrit-Leitungsbandes induziert werden. Mit Ausnahme des höchsten Dotierungsgrades zeigen alle Presslinge, bestehend aus Nickel-dotierten Pyrit eine Kompensation der Loch-Leitung durch Elektron-Loch-Rekombinationsprozesse. Dies führt wiederum zu einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit. Die erhoffte Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit konnte zwar im Falle der Dotierung mit 5 mol% Nickel beobachtet werden, allerdings führt die Anwesenheit des schwachen Donorzustandes zu einer Verringerung des Seebeck-Koeffizienten bis dieser für die 5 mol% Nickel-Dotierung bei etwa 330 °C einen Wert von nur noch 2 $\mu\text{V/K}$ erreicht.

In Tabelle 11 sind die wichtigsten thermoelektrischen Parameter des Nickel-dotierten Pyrits bei 330 °C zusammengefasst.

Tabelle 11 Thermoelektrische Parameter des Nickel-dotierten Pyrits bei 330 °C.

Dotierungsgrad (mol%)	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck- Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-3})
1	20	20	2,4	0,2
2	18	12	2,2	0,07
3	15	11	2,6	0,04
4	14	12	2,4	0,05
5	30	2	2,5	0,004

11.4 Palladium-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material

Wie bereits im Abschnitt 11 erwähnt wurde, sollte es sich bei der Dotierung mit Palladium nicht um einen klassischen Einbau eines Fremdatoms in die Kristallstruktur handeln, da Palladium gemäß der Literatur keine Löslichkeit in Pyrit aufweist.¹⁷⁶

11.4.1 Strukturelle Charakterisierung des Palladium-dotierten Pyrit-Nanopulvers

Vorteilhafterweise haben sich die gemachten Annahmen bezüglich einer möglichen Löslichkeit in defektreichem Pyrit zumindest nach röntgenpulverdiffraktometrischer Charakterisierung, EDX und XPS zumindest oberflächlich betrachtet als korrekt erwiesen. Einschränkend ist jedoch zu bemerken, dass es sich auch um die Ausbildung eines Kern-Schale-Partikels handeln könnte, der aufgrund der Auflösungsbeschränkungen der verwendeten Analysemethoden nicht identifiziert werden konnte. In Abbildung 11-31 sind die Pulverdiffraktogramme der Synthesen des nanoskaligen Pyrits, dem Palladium als Dotant zugesetzt wurde, gezeigt.

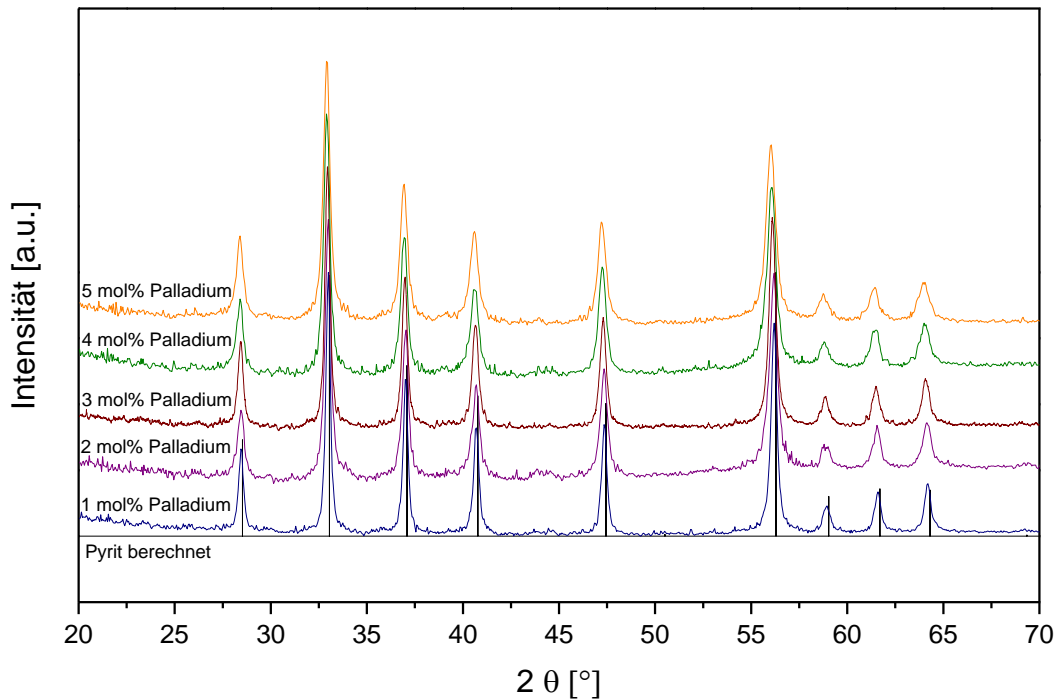


Abbildung 11-31 Pulverdiffraktogramme des Palladium dotierten Pyrits. Alle Synthesen zeigen die Reflexlagen von Pyrit, auch sind keine Hinweise auf das Vorliegen einer Fremdphase zu erkennen.¹⁵⁶

Wie in Abbildung 11-32 zu sehen ist, ändert sich der Gitterparameter a der kubischen Pyrit-Elementarzelle linear mit dem Dotierungsgrad und erfüllt damit die Vegardsche Regel.¹⁹⁰ Wie bereits angedeutet wurde, ist es allerdings problematisch, die Bildung eines Mischkristall mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{S}_2$ ($x = 0$ bis $0,05$) anzunehmen, da Palladium, ausgehend

von experimentellen Ergebnissen und den berechneten Phasendiagrammen, keine Löslichkeit in Pyrit aufweist.¹⁷⁶

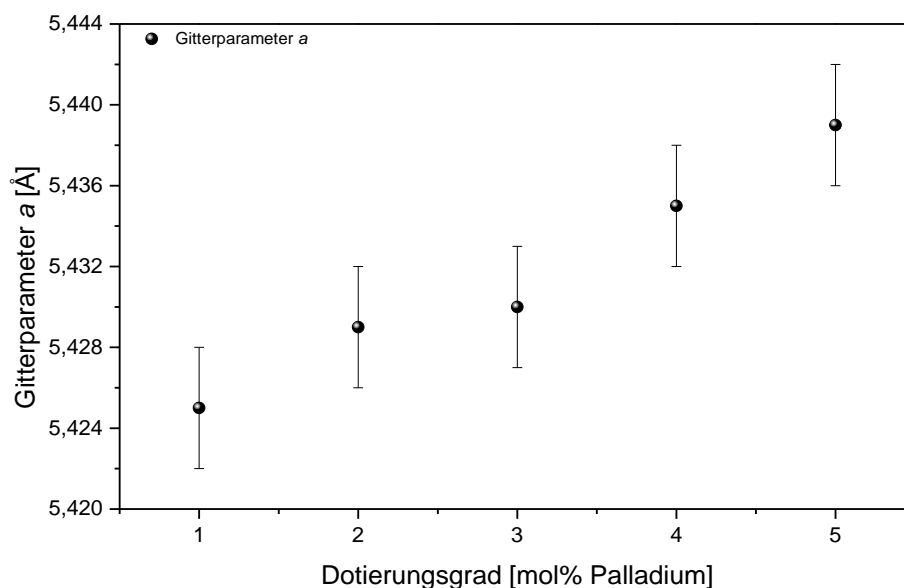


Abbildung 11-32 Änderung des Zellparameters a mit dem Dotierungsgrad der Palladium-dotierten Pyrit-Nanopulver.

Jedoch ist auch nach einer genaueren Betrachtung des (112)-Reflexes bei $40,6^\circ 2\theta$ des Palladium-dotierten Pyrits keine auffällige Reflexformänderung durch einen möglicherweise verdeckten (112)-Reflex (Hauptreflex) von Pd_4S ($40,767^\circ 2\theta$) zu identifizieren (siehe Abbildung 11-33).²⁰¹ Auch die genauere Analyse der verbliebenen Reflexe im Pulverdiffraktogramm zeigten keine Übereinstimmung mit anderen Palladiumsulfiden.

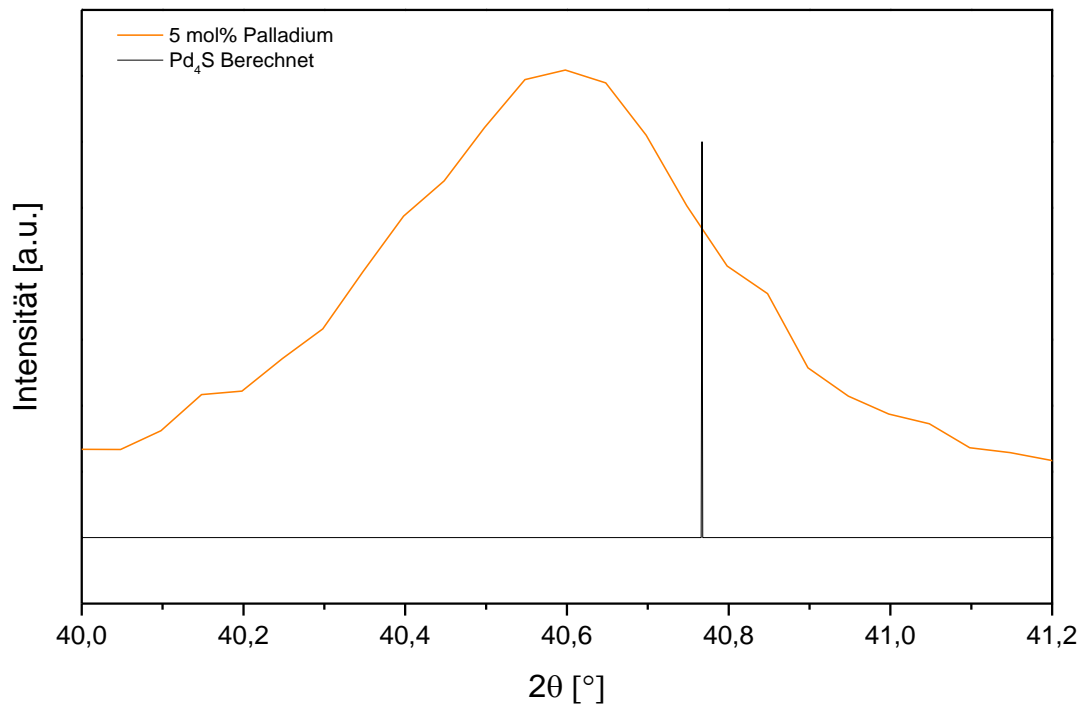


Abbildung 11-33 (112)-Reflex des Palladium-dotierten Pyrits. Unterlegt wurde der (112)-Reflex von Pd₄S (PDF: 98-002-3865).²⁰¹

Williamson-Hall-Auftragung des Palladium-dotierten Pyrits

Aus der Williamson-Hall-Auftragung in Abbildung 11-34 wurden die Kristallitgrößen und Kristallit-Verspannungen der synthetisierten Palladium-dotierten Pyrit-Nanopulver erhalten. Diese wurden zusammen mit der über den Pawley-Fit erhaltenen Kristallitgröße nach Scherrer sowie der Scherrer-Konstante in Tabelle 12 aufgelistet.

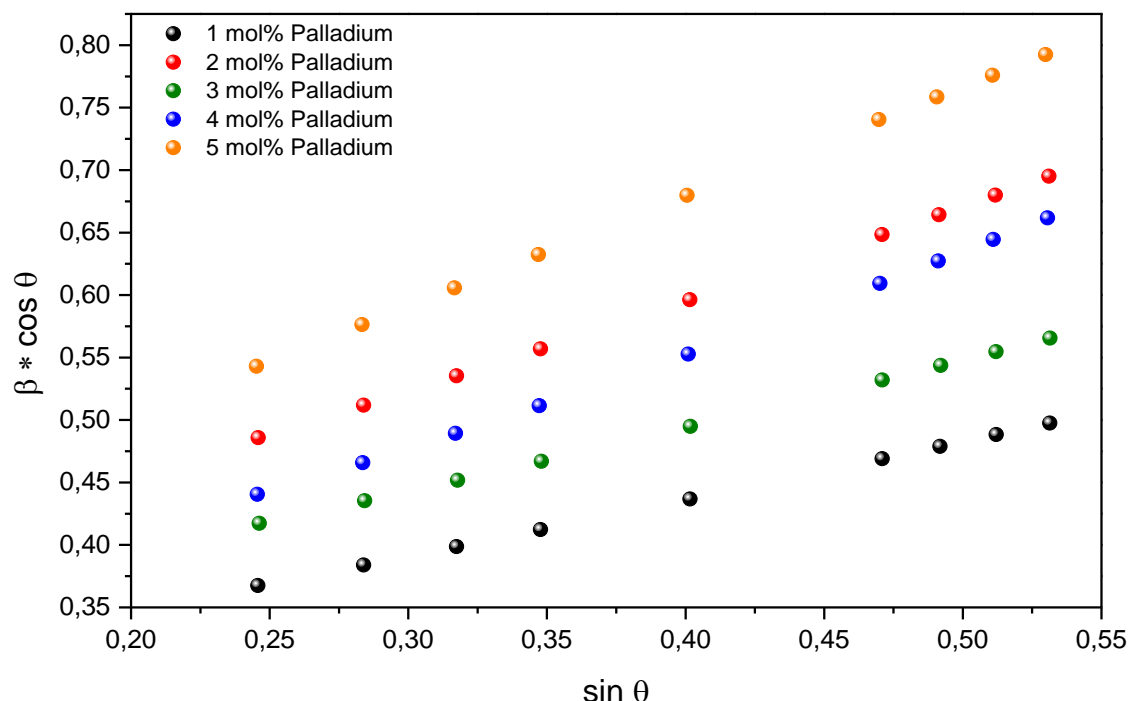


Abbildung 11-34 Williamson-Hall-Auftragung der Palladium-dotierten Pyrit-Nanopulver. Anhand des Schnittpunktes mit der y-Achse kann die Kristallitgröße der einzelnen Synthesen erhalten werden. Die Verspannung der Kristallite kann aus der Steigung der linearen Anpassung berechnet werden.

Aus den berechneten Kristallit-Verspannung der Williamson-Hall-Anpassung (Tabelle 12) ist ein Ansteigen der Kristallit-Verspannung mit dem Dotierungsgrad abzulesen.

Tabelle 12 Mittlere Kristallitgröße und Verspannung der Palladium-dotierten Pyrit-Pulver aus der Williamson-Hall-Auftragung. Zum Vergleich wurden die aus dem Pawley-Fit berechneten Kristallitgrößen nach Scherrer sowie die Scherrer-Konstante mit aufgeführt.

Proben-bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit-Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer ((113)-Reflex)	Scherrer-Konstante aus dem Pawley-Fit ((113)-Reflex)
1% Palladium	49	0,22	25	0,68
2% Palladium	41	0,29	16	0,64
3% Palladium	42	0,25	25	0,71
4% Palladium	36	0,34	15	0,67
5% Palladium	37	0,35	16	0,69

Dies ist unter der Annahme der Bildung eines Mischkristalls zu erwarten, da Palladiumsulfide mit Ausnahme von $\text{Pd}_{2,8}\text{S}$ und Pd_{16}S_7 in nicht kubischen Kristallsystemen kristallisieren.²⁰² Auch unterstützt die starke Verzerrung der Nanopartikel mit Zunahme des Dotierungsgrades

die Annahme der Bildung eines Mischkristalls. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Kristallstruktur von PdS_2 intermediär zwischen der Pyrit-Struktur und der Cadmiumiodid-Struktur liegt.²⁰³ Dies eröffnet somit den Raum für Spekulationen über den Einbau von Palladium in die defektreiche Pyrit-Struktur und der damit zu beobachtenden starken Verzerrung der Pyrit-Elementarzelle. Eine erhöhte Zugabe von Pd in FeS_2 sollte daher zur Ausordnung des Palladiums führen und damit eine Auskunft über die Löslichkeit von Palladium in dem kugelmahlenem Pyrit liefern können.

XPS Studien des Palladium dotierten Pyrits

Auf der Grundlage der Arbeiten von *Hyland et al.* wurden die Palladium-dotierten Pyrit-Nanopulver über Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) charakterisiert (Abbildung 11-35). Die von *Hyland et al.* durchgeführten Adsorptionsversuche an Pyrit zeigten, dass Palladiumsalze auf der Oberfläche von Pyrit-Kristallen in saurer, wässriger Lösung adsorbieren. Des Weiteren wurde eine Verschiebung der Palladium-3d-Elektronen hin zu höheren Energien beobachtet, was wiederum auf die Bildung von Palladiumsulfiden schließen lässt. Zudem konnte mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie gezeigt werden, dass es hierbei auch zu Reduktionsprozessen an der Pyrit-Oberfläche kommt.²⁰⁴

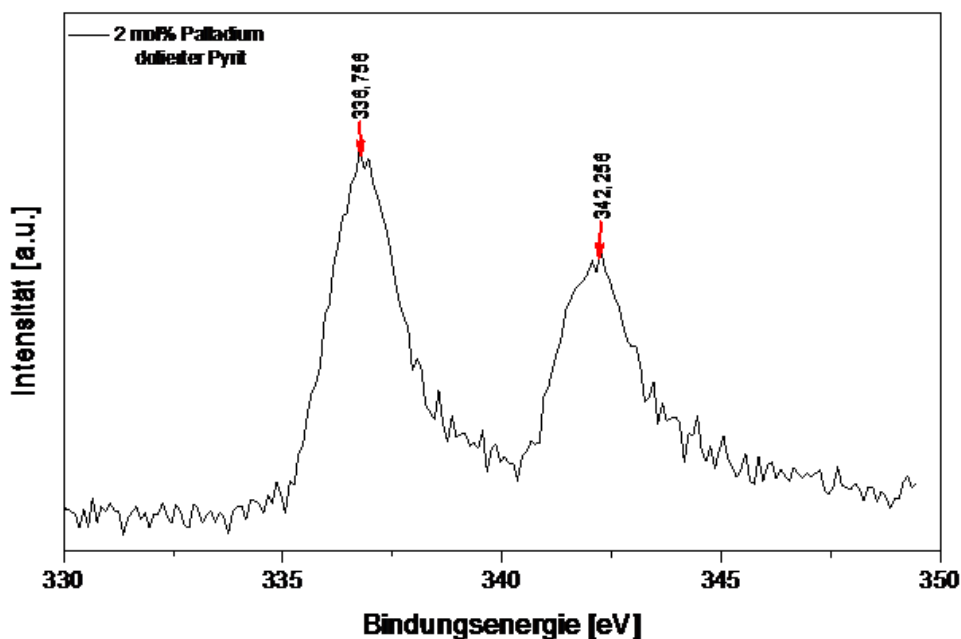


Abbildung 11-35 Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien von $\text{Pd } 3d^{3/2}$ und $\text{Pd } 3d^{5/2}$ des synthetisierten 2 mol% Palladium-dotierten Pyrits. Die Bindungsenergie liegt hierbei zwischen der von PdS (336,6 eV) und PdS_2 (336,9 eV). Die roten Pfeile markieren die gefundenen Signalmaxima.

Die durchgeführten XPS-Messungen an dem kugelmahlenen Pyrit wiesen hierbei zwei Peaks zwischen 330 eV und 350 eV auf. Diese können eindeutig Palladium zugewiesen werden und stimmen in etwa mit der von *Hyland et al.* gemachten Beobachtungen überein. Die Bindungsenergien von 336,76 eV (Pd 3d^{3/2}) und 342,26 eV (Pd 3d^{5/2}) entsprechen den von Pd(II)-Verbindungen und unterstützen die gemachten Annahme einer Dotierung des synthetisierten Pyrits mit Palladium.^{204,205}

Da eine genauere Analyse zur exakten Bestimmung der Position des Palladiums in der Elementarzelle des Pyrits nicht das Ziel dieser Arbeit war, wurde für den weiteren Verlauf davon ausgegangen, dass sich Palladium im betrachteten Dotierungsbereich in nichtstöchiometrischem Pyrit löst.

HR-TEM Untersuchung des Palladium-dotierten Pyrits

In Abbildung 11-36 ist die HR-TEM Aufnahme von Palladium-dotiertem Pyrit gezeigt. Die Netzebenen weisen eine geringfügige Verbreiterung des Netzebenenabstandes durch den Einbau von Palladium auf. Auffällig ist zudem, dass die Nanopartikel keinen amorphen Randbereich besitzen.

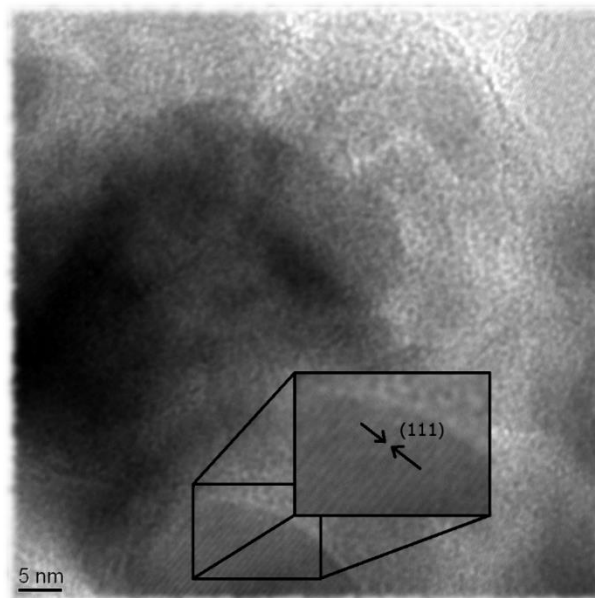


Abbildung 11-36 HR-TEM Aufnahme der Palladium-dotierten Pyrit-Nanopartikel mit Netzebenen im Inneren der Partikel. Die Partikel weisen keinen amorphen Grenzbereich auf.

11.4.2 Elektrische Leitfähigkeit des Palladium-dotierten Pyrits

In Abbildung 11-37 ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge gezeigt.

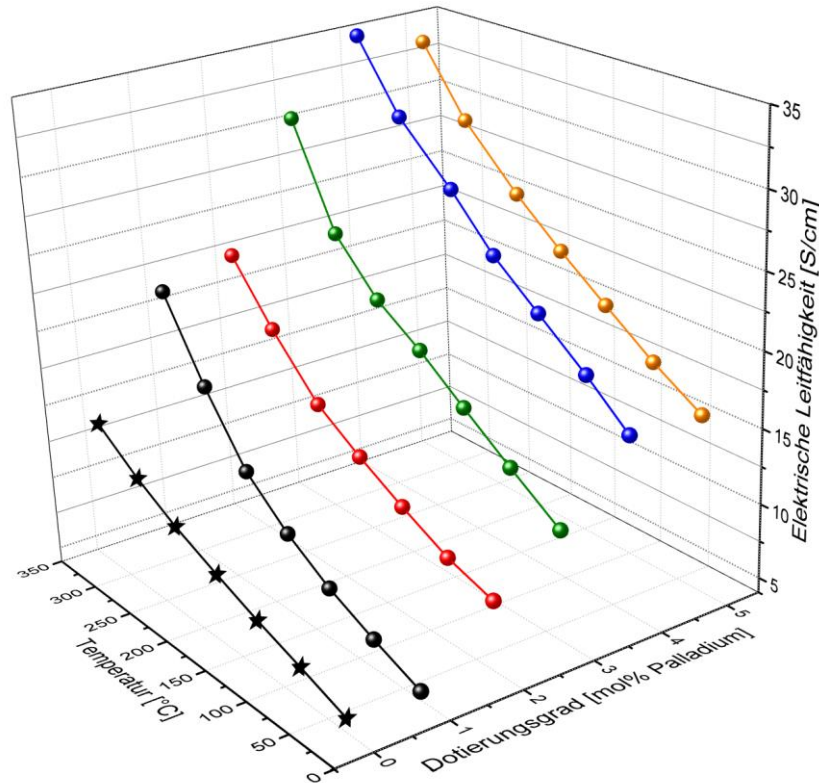


Abbildung 11-37 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Palladium-dotierten Pyrits mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad.

Der Pressling mit 1 mol% Palladium zeigt ab etwa 180 °C einen auffällig abrupten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, die unter Hinzunahme der späteren Betrachtung des Seebeck-Koeffizienten in der Nähe des Nulldurchgangs vom einem *p*-Typ Halbleiter zum *n*-Typ Halbleiter erfolgt (siehe Seebeck-Koeffizient Abbildung 11-38). Damit zeigt die 1 mol% Palladium-Dotierung ein ähnliches Verhalten wie die Dotierungen von Pyrit mit 2 mol% Kobalt. Für die Dotierungsgrade 2-4 mol% Palladium ist ein linearer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Dotierungsgrad zu erkennen. Für den Dotierungsgrad mit 5 mol% Palladium zeigt sich allerdings keine signifikante Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zur Dotierung mit 4 mol% Palladium. Ein Grund hierfür ist möglicherweise eine Hemmung der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der Ausbildung von geladenen Defektzuständen an den Korngrenzen und einer damit ansteigenden Barrierehöhe (siehe Abschnitt 5.1).

11.4.3 Der Einfluss der Palladium-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten

Die Dotierung des Pyrits mit Palladium führte unter anderem durch die zwei zusätzlich eingebrachten Elektronen des Palladiums zu einer Änderung des Halbleitertyps, wie an den Kurvenverläufen der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 11-38) der Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge zu erkennen ist.

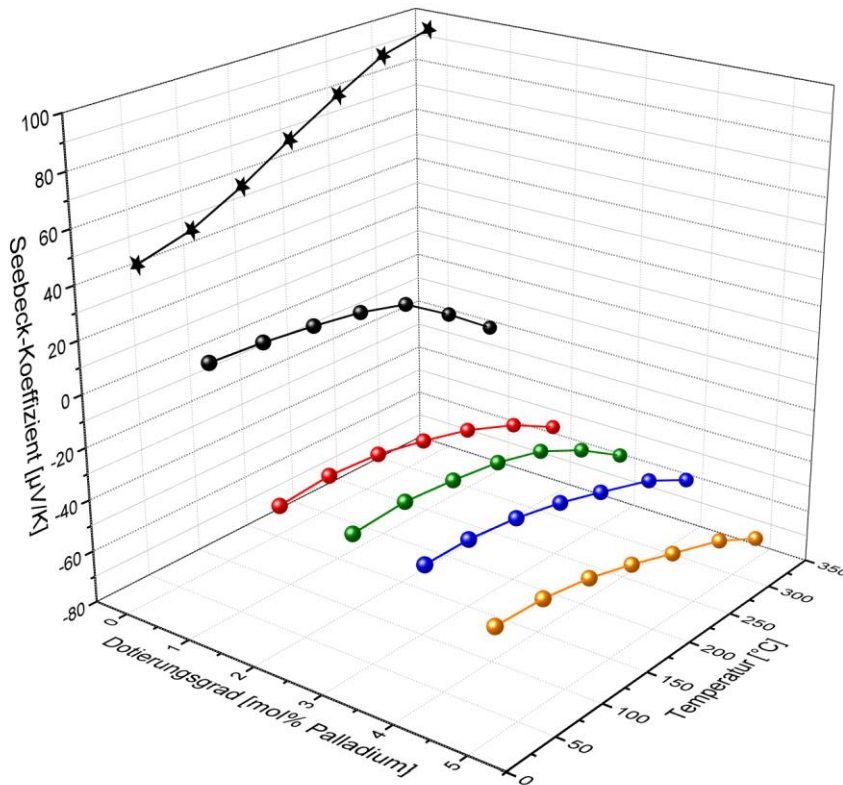


Abbildung 11-38 Temperatur- und Dotierungsgradabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge.

Im Falle der Dotierung mit 1 mol% Palladium zeigt sich ein bei Raumtemperatur auf etwa 20 $\mu\text{V/K}$ reduzierter Seebeck-Koeffizient. Die Änderung des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten erfolgt ab einer Temperatur von 230 °C und gibt damit einen Hinweis auf das Vorliegen eines n -typ Halbleiters. Die weitere Dotierung des Pyrits mit 2-4 mol% Palladium zeigt einen unveränderten Einfluss des Dotanten auf den Seebeck-Koeffizient, was wiederum auf die Bildung eines Plateaus schließen lässt. Die in Gleichung (17) gezeigte Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten vom chemischen Potenzial sowie der mittleren Energie der Ladungsträger führt zu der Annahme, dass durch die sukzessive Dotierung mit Palladium es in diesem Konzentrationsbereich zu einer Kompensation zwischen der Änderung des Fermi-Niveaus (dem chemischen Potenzial) und der Zunahme der mittleren Energie der Ladungsträger kommt. Die erhöhte mittlere Energie der Ladungsträger führt zwar zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit, kompensiert damit allerdings eine Änderung des

Seebeck-Koeffizienten. Ausgehend von einem Zwei-Band-Modell führt ein Auslenken des Fermi-Niveaus zu einem Überschuss des jeweiligen Ladungsträgertyps und damit zu einer beobachtbaren Änderung des Seebeck-Koeffizienten. Während die Dotierung mit 3 mol% Palladium einen Anstieg des Seebeck-Koeffizienten im mittleren Temperaturbereich aufweist und damit für eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des Leitungsbandes spricht, zeigen alle anderen Dotierungsgrade eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des Valenzbandes. Ein Fermi-Niveau-Pinning wurde schon für Pyrit und andere d-Band-Übergangssulfide beschrieben und liegt damit nahe.^{34,86,206–209} Mit der Zugabe von 5 mol% Palladium erfolgt eine weitere Änderung des chemischen Potenzials des Pyrits sowie eine wahrscheinliche strukturelle Änderung im Kristallgitter (siehe Zunahme der Kristallit-Verspannung Tabelle 12). Diese Änderung im Kristallgitter könnte zu einer zusätzlichen Verschiebung des Fermi-Niveaus führen und damit einer Kompensierung des Energiegewinns des Fermi-Niveau-Pinnings entgegenstehen. Diese Änderung erlaubt darauf eine Verschiebung des Fermi-Niveaus und damit eine Änderung des Seebeck-Koeffizienten. Insgesamt betrachtet ist die Änderung des Seebeck-Koeffizienten durch die Dotierung mit Palladium aufgrund des Fermi-Niveau-Pinnings moderat, was wiederum eine höhere Effizienz des Materials verhindert.

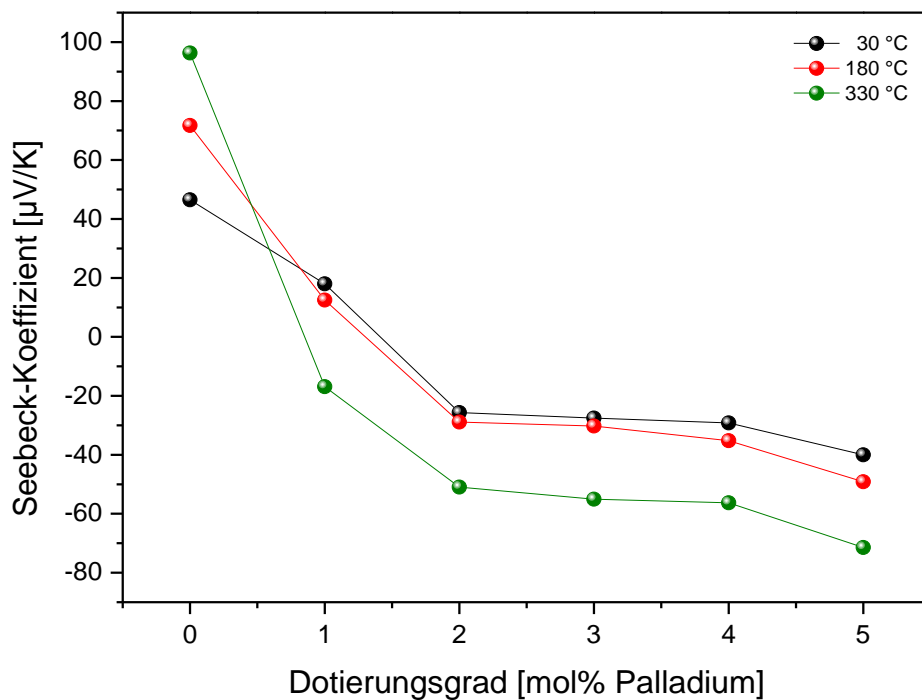


Abbildung 11-39 Änderung des Seebeck-Koeffizienten von Palladium-dotiertem Pyrit in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

In Abbildung 11-39 ist die Änderung des Seebeck-Koeffizienten mit dem Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C aufgezeigt. Der Wechsel des Halbleiter-Typs ist bei der Dotierung mit 1 mol% Palladium zu beobachten. Die eingebrachten Elektronen führen zu einem Nulldurchgang des Seebeck-Koeffizienten. Der Seebeck-Koeffizient bei den Dotierungsgraden 2-4 mol% Palladium bleibt nahezu konstant und fällt erst bei der Dotierung mit 5 mol% Palladium erneut ab.

11.4.4 Der Einfluss der Palladium-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Dotierung mit Palladium zeigt den in Gleichung (23) beschriebenen Einfluss eines Dotanten mit einer wesentlich höheren Masse als die des Wirtsatoms. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Dotierungen besitzt Palladium eine deutliche Massendifferenz zu Eisen. Der Einfluss der Massendifferenz und dem damit verbundenen Vermögen, Phononen zu streuen, zeigt sich in der thermischen Leitfähigkeit der Presslinge bestehend aus Palladium-dotierten Pyrit (Abbildung 11-40).

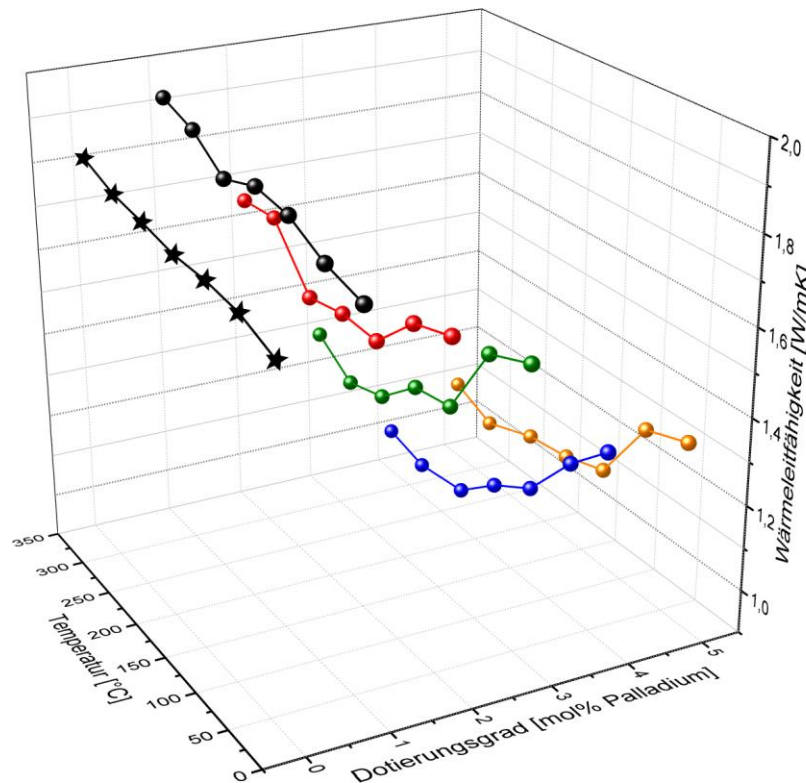


Abbildung 11-40 Wärmeleitfähigkeit des Palladium-dotierten Pyrits in Abhängigkeit von der Temperatur und Dotierungsgrad.

Bereits die Dotierung mit 1 mol% Palladium weist trotz des fehlenden amorphen Randbereiches des Nanopartikel (siehe Abbildung 11-36) eine ähnlich hohe Wärmeleitfähigkeit wie die des undotierten Pyrits auf. Mit einem ansteigenden Dotierungsgrad sinkt die Wärmeleitfähigkeit

des Palladium-dotierten Pyrits auf etwa 1,3 W/mK für die 4- und 5 mol% Palladium- dotierten Presslinge bei Raumtemperatur ab. Zudem verändert sich der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit mit dem Dotierungsgrad. Ab einem Dotierungsgrad von 3 mol% Palladium zeigt sich eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur und weist damit auf eine erhöhte Streuung von Phononen an den Palladium-Fremdatomen hin. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ist in der Abbildung 11-41 für die Temperaturen RT, 180 °C und 330 °C in vereinfachter Form erneut dargestellt.

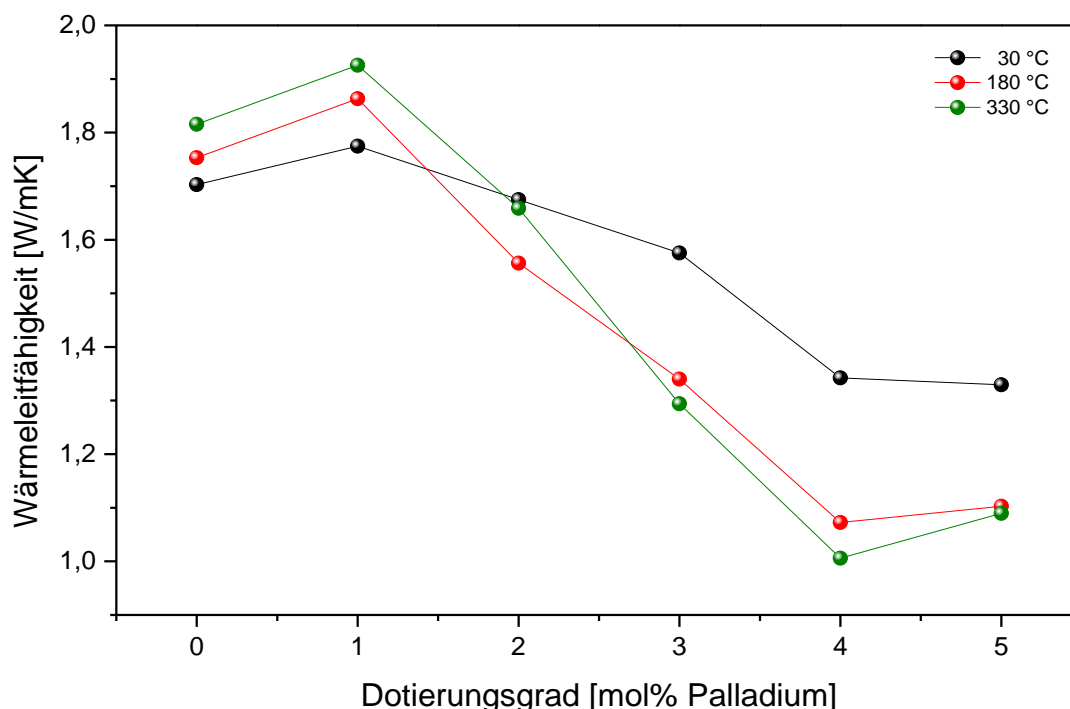


Abbildung 11-41 Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge mit dem Dotierungsgrad bei Raumtemperatur, 180 °C und 330 °C.

Bei einem Dotierungsgrad von 1 mol% Palladium kann die Streuung der Phononen an den Palladiumatomen die erhöhte Kristallinität der Nanopartikel nicht vollständig kompensieren. Erst bei einem Dotierungsgrad von 2 mol% Palladium zeigt sich eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit, wobei es bei höheren Temperaturen anscheinend zu einer konstruktiven Interferenz der gestreuten Phononen kommt, welche einen erneuten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Im Falle der Pyrit-Presslinge bestehend aus Palladium-dotierten Pyrit mit einer Dotantkonzentration von 3 bis 5 mol% Palladium ist einzig eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur zu beobachten.

11.4.5 Der Einfluss der Palladium-Dotierung auf die Gütezahl ZT

Die temperaturabhängigen ZT-Werte der Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge zeigen in Abbildung 11-42 eine Optimierung durch den Dotanten Palladium. Die Dotierung mit 1 mol% Palladium hat aufgrund des geringen Seebeck-Koeffizienten den geringsten ZT-Wert. Mit Zunahme des Dotierungsgrad steigt der ZT-Wert in etwa linear bis auf ein Maximum von $ZT \sim 0,01$ für den 5 mol% Palladium-dotierten Pressling bei einer Temperatur von 330 °C an. Ein Hauptgrund für den starken Anstieg des ZT-Wertes liegt in der Abnahme der Wärmeleitfähigkeit unter Zunahme der Temperatur. Für die 3 mol% Palladium und höher dotierten Presslinge zeigte sich eine insgesamt höhere elektrische Leitfähigkeit bei einer gleichzeitig reduzierten thermischen Leitfähigkeit, was in Kombination zu einer Kompensierung des vergleichsweise niedrigen Seebeck-Koeffizienten der Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge führt.

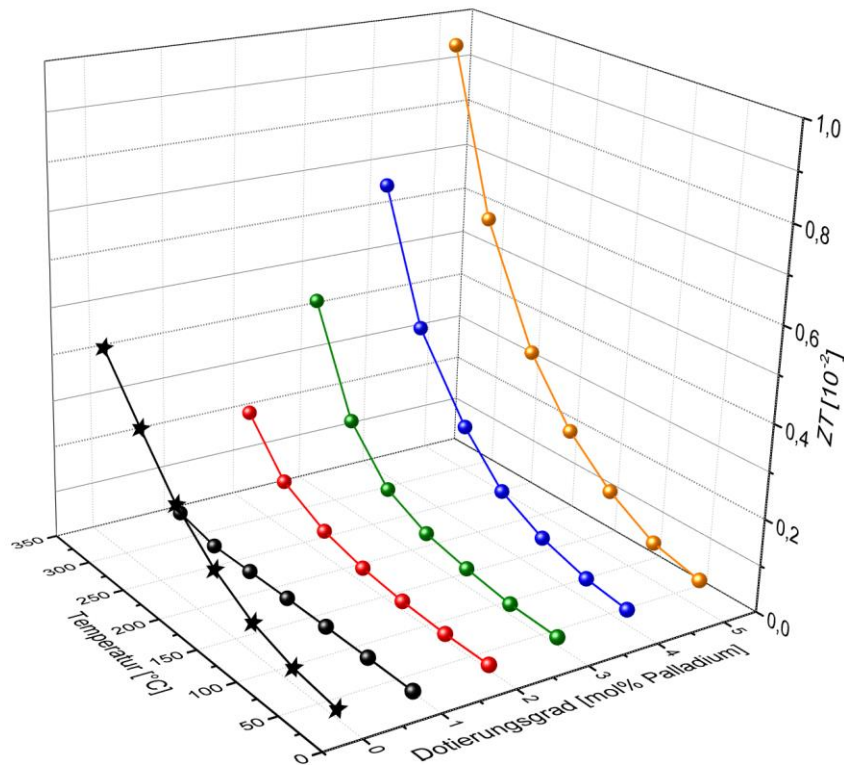


Abbildung 11-42 Abhängigkeit des ZT-Wertes der Palladium-dotierten Pyrit-Presslinge von der Temperatur und dem Dotierungsgrad.

In Tabelle 13 sind die wichtigsten thermoelektrischen Parameter des Palladium-dotierten Pyrits bei 330 °C zusammengefasst.

Tabelle 13 Thermoelektrische Parameter des Palladium-dotierten Pyrits bei 330 °C.

Dotierungsgrad (mol%)	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck- Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-3})
1	21	-17	1,9	0,2
2	22	-51	1,7	2,1
3	30	-55	1,3	4,3
4	35	-56	1,0	6,6
5	33	-71	1,1	9,4

11.5 Platin-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material

Die in den Anmerkungen zu den Dotierungen gemachten Annahmen einer zumindest partiellen Löslichkeit von Platin in FeS_2 konnten leider nur in einem geringen Umfang bestätigt werden. Platin zeigt, wie im Phasendiagramm angemerkt, eine nur sehr geringe Löslichkeit in Pyrit auf. Dennoch wurde auf die thermoelektrische Charakterisierung nicht verzichtet, da auch die Verwendung von Kompositmaterialien in der Thermoelektrik vielfach Anwendung findet.^{53,215-218}

11.5.1 Strukturelle Charakterisierung des Platin-dotierten Pyrit-Nanopulvers

Bei der Synthese des Platin-dotierten Pyrits zeigt lediglich die Synthese des 1 mol% Platin-dotierten Nanopulvers keine Fremdphase. Allerdings ist hier nicht auszuschließen, dass aufgrund der geringen Empfindlichkeit der Pulverdiffraktometrie eine Fremdphase im Bereich von weniger als 1 gew.% vorliegt. Die in Abbildung 11-43 gezeigten Pulverdiffraktogramme zeigen mit einem ansteigenden Dotierungsgrad die Ausbildung einer Nebenphase, welche mit der Zugabe an Platin skaliert. Bei der Nebenphase handelt es sich höchstwahrscheinlich um $\text{Fe}_{0,14}\text{Pt}_{0,86}$ (PDF: 98-010-3602).²¹³

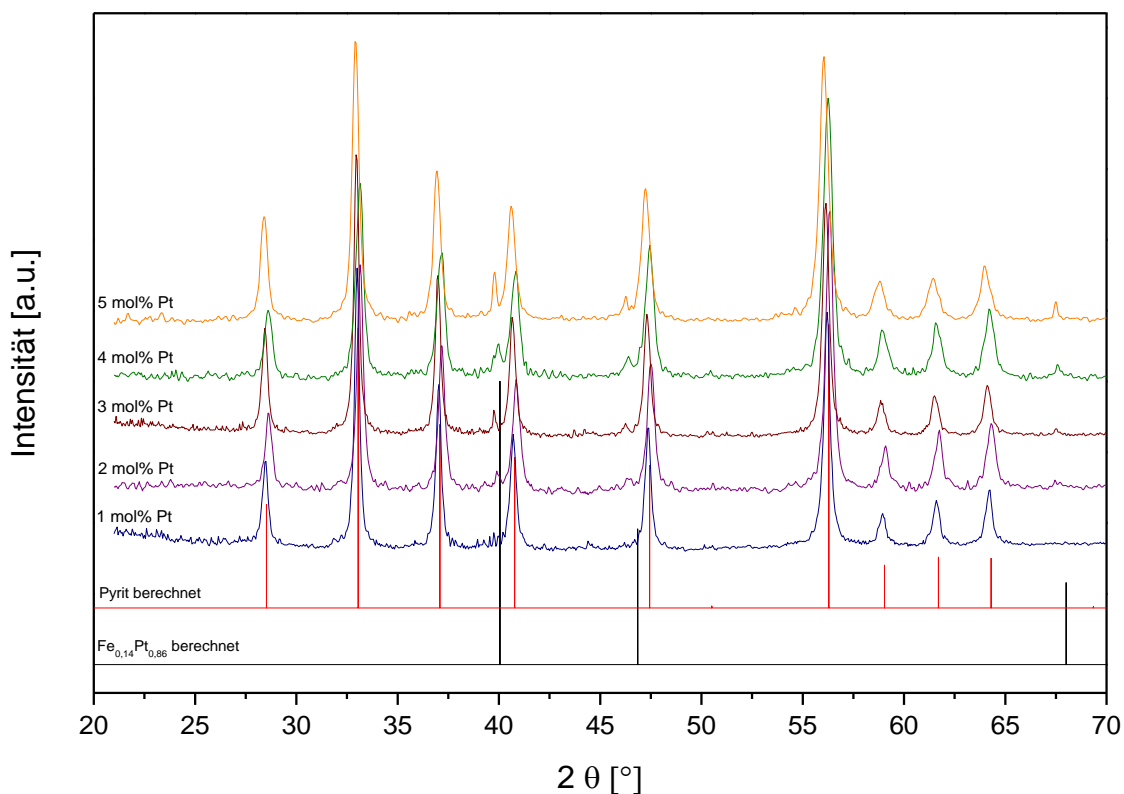


Abbildung 11-43 Röntgenpulverdiffraktogramme des Platin-dotierten Pyrits. Alle Diffraktogramme zeigen Pyrit als Hauptphase. Ab einem Dotierungsgrad von 2 mol% Platin ist das Vorhandensein einer Nebenphase zu erkennen, welche mit dem Dotierungsgrad zunimmt. Die Nebenphase wurde als $\text{Fe}_{0,14}\text{Pt}_{0,86}$ identifiziert (PDF: 98-010-3602).

Williamson-Hall-Auftragung des Platin-dotierten Pyrits

Die Williamson-Hall-Auftragung der Platin-dotierten Pyrit-Nanopulver sind in Abbildung 11-44 gezeigt. Die Williamson-Hall-Auftragung enthält nur die Hauptreflexe des synthetisierten Pyrits, die Nebenphase blieb unberücksichtigt.

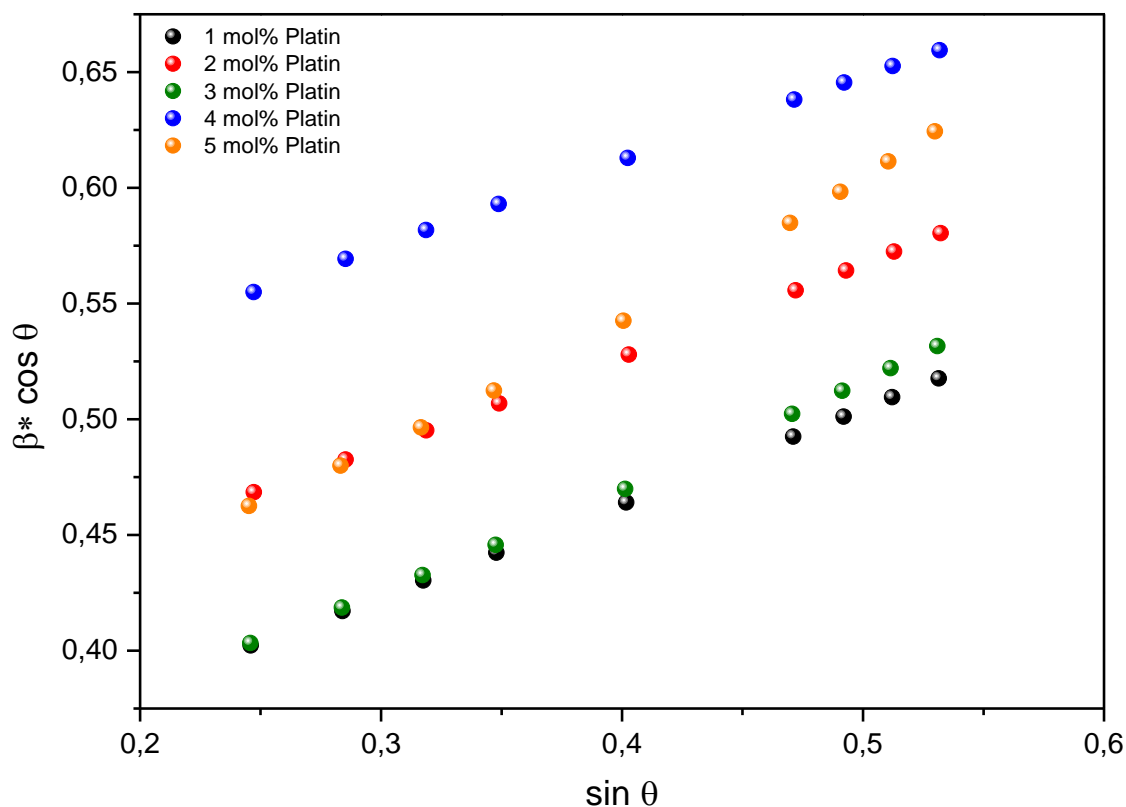


Abbildung 11-44 Williamson-Hall-Auftragung des Platin-dotierten Pyrits. Anhand des Schnittpunktes mit der y-Achse kann die Kristallitgröße der einzelnen Synthesen erhalten werden. Die Kristallit-Verspannung lässt sich aus der Steigung der linearen Regression berechnen.

Aus der durchgeführten Auftragung nach Williamson-Hall wurden die in Tabelle 14 gezeigten Kristallitgrößen und Kristallit-Verspannungen erhalten, während aus dem Pawley-Fit die dazu gehörigen Scherrergrößen und Scherrer-Konstante ermittelt wurden.

Tabelle 14 Aus der Williamson-Hall-Auftragung berechnete Kristallitgröße und -verspannung der Platin-dotierten Pyrit-Synthesen. Zum Vergleich wurden die Kristallitgrößen nach Scherrer sowie die berechnete Scherrer-Konstante, welche über den Pawley-Fit erhalten wurden, mit aufgeführt.

Proben- bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit- Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer ((113)-Reflex)	Scherrer-Konstante aus dem Pawley-Fit ((113)-Reflex)
1% Platin	38	0,18	22	0,65
2% Platin	30	0,18	24	0,69
3% Platin	39	0,21	25	0,69
4% Platin	32	0,17	22	0,72
5% Platin	36	0,26	21	0,69

HR-TEM Untersuchung des Platin-dotierten Pyrits

In Abbildung 11-45 ist eine HR-TEM Aufnahme des Platin-dotierten Pyrits gezeigt. Die Nanopartikel zeigen nahezu keinen amorphen Randbereich auf, was auf einen positiven Einfluss des anwesenden Platins auf die Kristallinität des Pyrits schließen lässt.

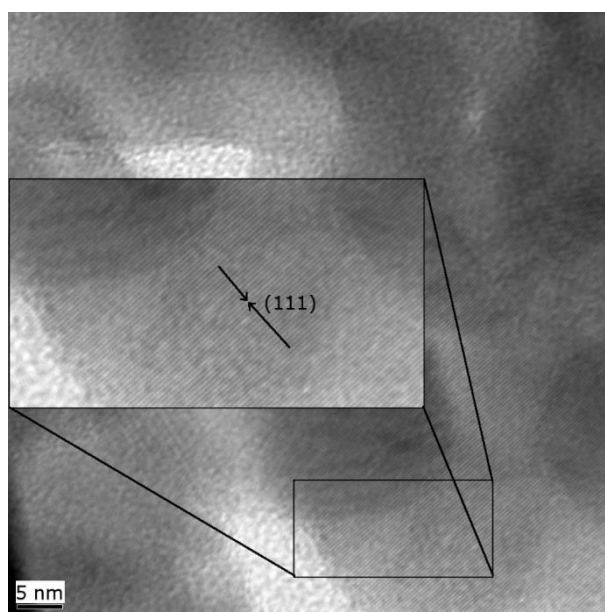


Abbildung 11-45 HR-TEM Aufnahme der Platin-dotierten Pyrit-Nanopartikel mit Netzebenen im Inneren der Partikel. Die Partikel weisen nahezu keinen amorphen Grenzbereich auf.

11.5.2 Elektrische Leitfähigkeit des Platin-dotierten Pyrits

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Platin-dotierten Pyrit-Presslinge weisen eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit ähnlich der einer „echten“ Dotierung auf. Die elektrische Leitfähigkeit aller Dotierungsgrade (Abbildung 11-46) zeigt ein Ansteigen mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad. Die Differenzen zwischen den Dotierungen mit 1-3 mol% Platin sind,

verglichen mit den Dotierungen 4 und 5 mol% Platin, relativ verhalten, aber linear ansteigend. Ein Grund für den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ist neben einer Bandkrümmung des Pyrits durch die Bedeckung mit Platin die wahrscheinliche Ausbildung einer ternären Fe-Pt-S-Grenzschicht, welche bisher nicht charakterisiert werden konnte.^{59,86,90} An der Kontaktfläche FeS₂-Pt kommt es nach *Büker et al.* zu einer Rekombination von Bulk- oder Oberflächenzuständen, deren Zustände in der Mitte der Bandlücke lokalisiert sind.^{59,207} Die von *Büker et al.* gemachte Annahme korreliert mit der beobachteten, höheren elektrischen Leitfähigkeit, insbesondere unter Einbeziehung der von *Herbert et al.* und *Krishnamoorthy et al.* gemachten berechneten Lage von Defekten in der Bandstruktur einer (100)-Kristalloberfläche.^{50,214}

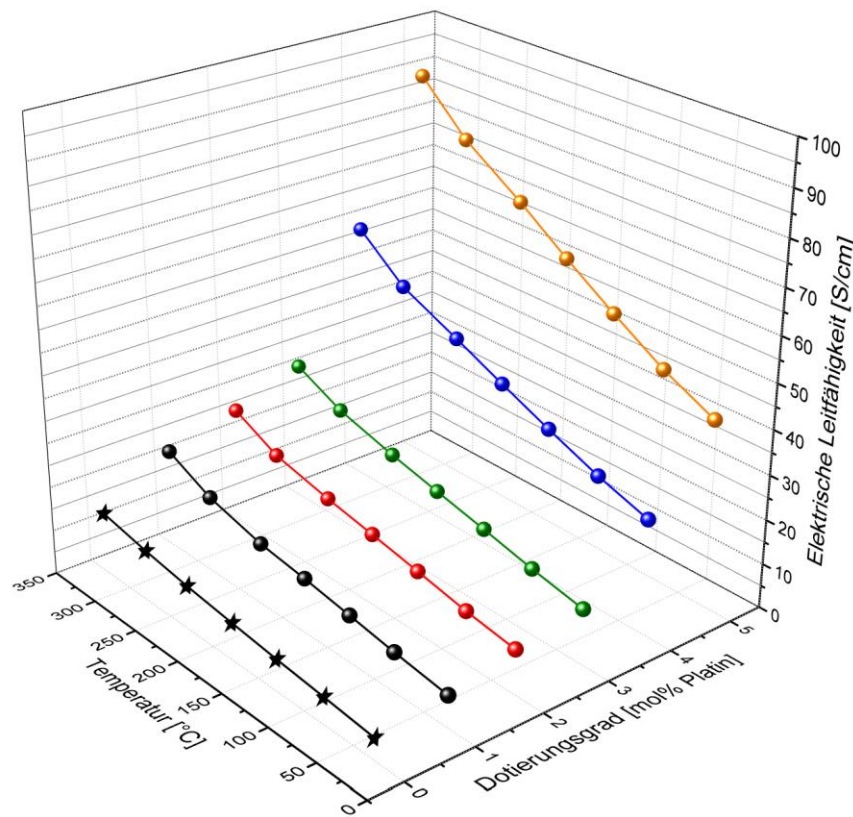


Abbildung 11-46 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Platin-dotierten Pyrits mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad.

Ein derartiges Verhalten konnte bereits von *Wang et al.* an *n*-Typ Bi₂Te₃-basierten Materialien beobachtet werden. Es konnte außerdem beobachtet werden, dass Kupfer-Nanopartikel in einer Matrix aus Bi₂(Te_{0,9}Se_{0,1})₃ Elektronen in diese Matrixpartikel injizierten. Dies führte zu einer Erhöhung der Ladungsträgeranzahl und damit zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit.²¹⁵ Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Dotierungsgrade 1-3 mol% Platin kann damit der Zunahme der Kontaktoberfläche zwischen Pyrit und Platin zugeordnet werden. Die starke

Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Dotierungsgraden 3 und 4 mol% Platin zeigt zudem eine Ausbildung von Perkulationspfaden an. Die Zugabe von 5 mol% Platin führt zu einer weiteren Zunahme der Kontaktfläche zwischen FeS_2 und Platin und einem Anwachsen der Zahl an Perkulationspfaden im Pressling, was sich in einer weiteren Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit andeutet.

Das Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit der Presslinge mit 1 mol% Platin, 3 mol% Platin und 5 mol% Platin wurde mit Hilfe einer Mott-Auftragung, also der Auftragung von Logarithmus σ gegen $T^{-1/4}$, eingehender untersucht. Ein Leitungsmechanismus nach Mott wurde angenommen, da dieser geringste Abweichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aller in Kapitel 5.1 erwähnten Modelle aufwies. Aus dieser Auftragung wurden die in Abbildung 11-47 gezeigte Grafik erhalten.

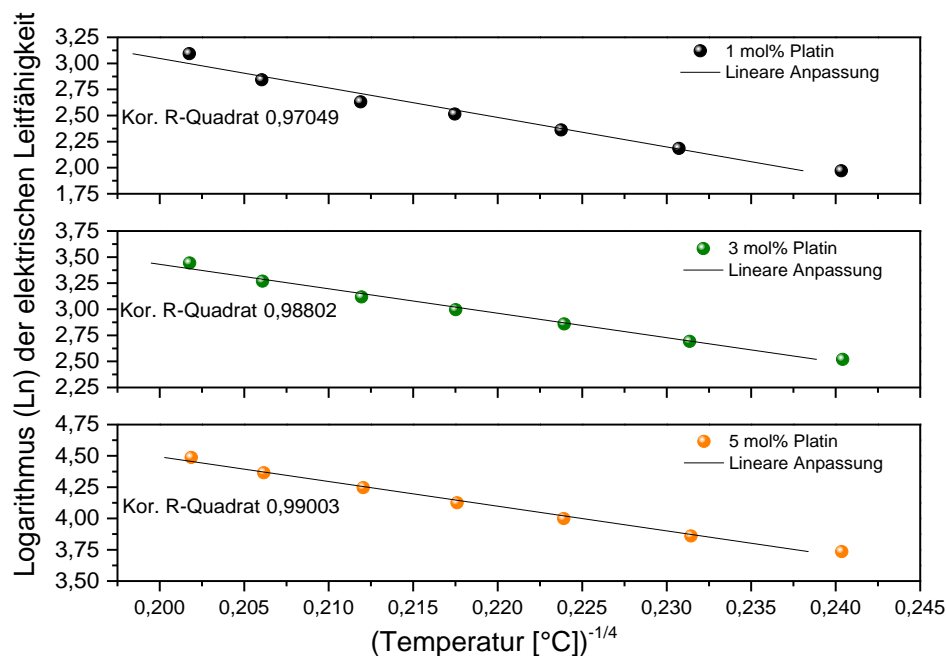


Abbildung 11-47 Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit nach Mott. Die Abweichung von der linearen Regression weist auf eine Modifikation des Ladungsträgertransports hin. Mit ansteigendem Dotierungsgrad ist eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Ladungstransport nach Mott (variable range hopping) zu erkennen.

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden die Fehler der jeweiligen Anpassung mit angegeben.

Mit Zunahme des Dotierungsgrades ist eine Verschiebung des primären Transport-Mechanismus hin zu einem Ladungsträgertransport nach Mott (variable range hopping) zu beobachten. Die Änderung des Transport-Mechanismus spricht für die Ausbildung eines Perkulationspfades und unterstützt damit die oben gemachten Annahmen.

11.5.3 Der Einfluss der Platin-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten

Die Änderung des Seebeck-Koeffizienten mit dem Dotierungsgrad an Platin und der Temperatur ist in Abbildung 11-48 gezeigt.

Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten mit dem Dotierungsgrad deckt sich zunächst mit den Erwartungswerten, da PtS_2 als *n*-Typ Halbleiter gilt, während PtS ein *p*-Typ Halbleiter ist.²¹⁶ Der Grund für die Vorzeichenänderung des Seebeck-Koeffizienten des formal *p*-Typ Halbleiters Pyrit durch die Zugabe von Platin liegt in der Bildung der Fe-S-Pt Grenzschicht und der damit verbundenen Bandkrümmung sowie einer möglichen Injektion von Elektronen in den Halbleiterpartikel. Hierbei ist anzumerken, dass die Lage des Halbleiter-Fermi-Niveaus unabhängig vom verwendeten Metall ist.²¹⁷ Ausgehend von dieser Überlegung und unter Einbeziehung der beobachteten Bandverbiegung durch den Kontakt mit Platin liegt die Vermutung nahe, dass die Platinzustände an der Oberfläche des Pyrits als Elektronen-Donor für die Defektzustände in der Mitte der Bandlücke des Pyrits wirken könnten. Impedanz-Messungen an einer *n*-Typ FeS_2/Pt Oberfläche zeigten das Vorhandensein eines Ersatzwiderstandes, welcher auf Defektzustände etwa 0,15 eV unterhalb des Leitungsbandes mit einer Ladungsträgerdichte von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ schließen lässt.⁵⁹ Halim *et al.* konnten bei ihren Beobachtungen zur Elektrodeposition von Kobalt auf der Oberfläche von Pyrit beobachten, dass die gebildete CoS_2 Spezies als Elektronen-Donor für die Defektzustände in der Mitte der Bandlücke von Pyrit wirken und unterstützen auf diesem Wege die gemachten Beobachtungen von Büker *et al.* sowie die von Herbert *et al.* berechnete Lage von Defekten in Pyrit.^{50,59,218} Auch konnten Faleev *et al.* zeigen, dass der Seebeck-Koeffizient im Falle von PbTe eine Funktion des Grenzflächenpotenzials ist und, wie dies auch bei der elektrischen Leitfähigkeit der Fall ist, von diesem abhängt.²³ Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten mit dem Dotierungsgrad legt somit nahe, dass Elektronen aus der Oberflächenspezies als Elektronen-Donor für die Defektzustände wirken und dies zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus führt, was wiederum als eine Änderung des Seebeck-Koeffizienten offensichtlich wird.

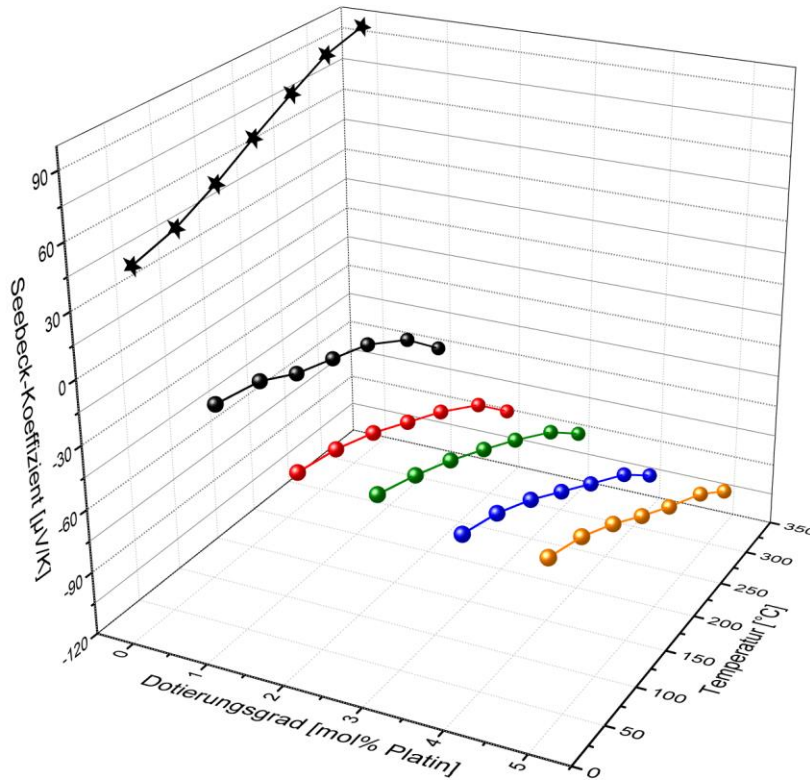


Abbildung 11-48 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Platin-dotierten Pyrit-Presslinge. Die Änderung des Halbleiter-Typs zeigt sich im Vergleich zum Seebeck-Koeffizienten von undotiertem Pyrit.

Die Zugabe von bereits 1 mol% Platin führt zu einer Änderung des p -Typ Halbleiters Pyrit zu einem n -Typ Halbleiter, der bereits ab 30 °C vorliegt. Die weitere Änderung des Seebeck-Koeffizienten mit dem Dotierungsgrad verläuft schrittweise. Die Zugabe von 2 und 3 mol% Platin führt zu einer Verschiebung um 20 $\mu\text{V/K}$ des Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu der 1 mol% Dotierung auf $\sim -30 \mu\text{V/K}$. Es ist allerdings kein signifikanter Unterschied zwischen der Dotierung mit 2 und 3 mol% Platin zu erkennen. Beide Dotierungsgrade zeigen in etwa den gleichen temperaturabhängigen Verlauf mit einem Maximum von $\sim -80 \mu\text{V/K}$ bei 330 °C. Die Erhöhung des Dotierungsgrades auf 4 und 5 mol% Platin zeigt ein ähnliches Bild. Der Seebeck-Koeffizient sinkt um weitere 10 $\mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur auf $\sim -40 \mu\text{V/K}$, allerdings weisen auch hier die Seebeck-Koeffizienten der Dotierungsgrade 4 und 5 mol% Platin keine signifikante Differenz auf. Die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten besitzt eine ähnliche Steigung wie die der niedrigeren Dotierungsgrade und erreicht ein Maximum von $\sim -100 \mu\text{V/K}$ bei 330 °C. In Abbildung 11-49 ist die Änderung des Seebeck-Koeffizienten gegen den Dotierungsgrad in einer übersichtlicheren Darstellung für die Temperaturen 30 °, 180 °C und 330 °C gezeigt.

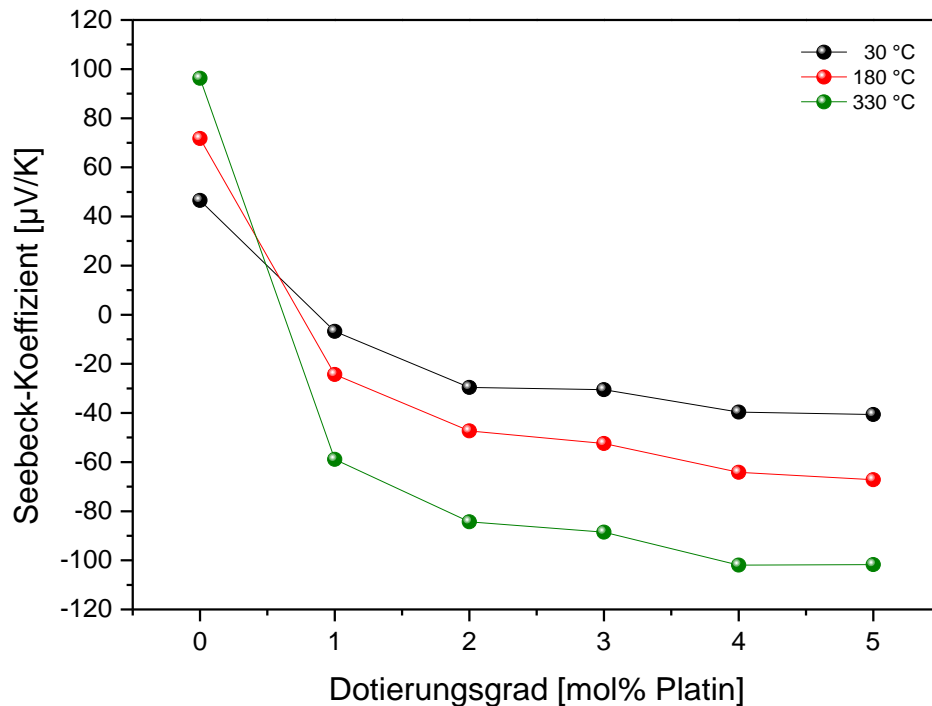


Abbildung 11-49 Änderung des Seebeck-Koeffizienten von Platin-dotiertem Pyrit mit dem Dotierungsgrad bei 30 °C, 180 °C und 330 °C.

Die schrittweise Änderung des Seebeck-Koeffizienten ist ein möglicher Hinweis auf das Vorhandensein eines Fermi-Niveau-Pinnings durch Defektzustände in der Bandlücke, was in ähnlicher Weise bereits bei den vorangegangenen Dotierungen beobachtet werden konnte. Allerdings zeigt der Seebeck-Koeffizient eine komplexe Abhängigkeit von vielen Parametern. Somit ist eine abschließende Erklärung für das beobachtete Verhalten des Seebeck-Koeffizienten nicht trivial und kann auf diesem Wege nicht erklärt werden.

11.5.4 Der Einfluss der Platin-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Platin-dotierten Pyrit-Presslinge zeigt für die 1 mol% Platin-dotierten Presslinge eine vernachlässigbar erhöhte Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem undotierten Pyrit (Abbildung 11-50). Dies entspricht in etwa dem erwarteten Verlauf der thermischen Leitfähigkeit, da sich ein geringer Anteil des zugegebenen Platins im Pyrit löste. Die geringe Menge an Platin zeigt, wie bereits bei Palladium beobachtet werden konnte, eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit trotz der verbesserten Kristallinität der Nanopartikel (siehe Abbildung 11-45). Damit kann nur ein sehr geringer Teil des zugegebenen Platins als Dotant wirken und somit Phononen streuen. Die weiteren Dotierungsgrade des Platin-dotierten Pyrits zeigen eine weitere Reduktion der Wärmeleitfähigkeit auf, was auf die Bildung der Nebenphase zurückzuführen ist. Diese kann wiederum als Streuzentrum für die Phononen im Material

wirken und so die Wärmeleitfähigkeit der Presslinge herabsetzen. Auffällig ist allerdings, dass nach einem Abfall der Wärmeleitfähigkeit diese oberhalb von 230 °C erneut ansteigt.

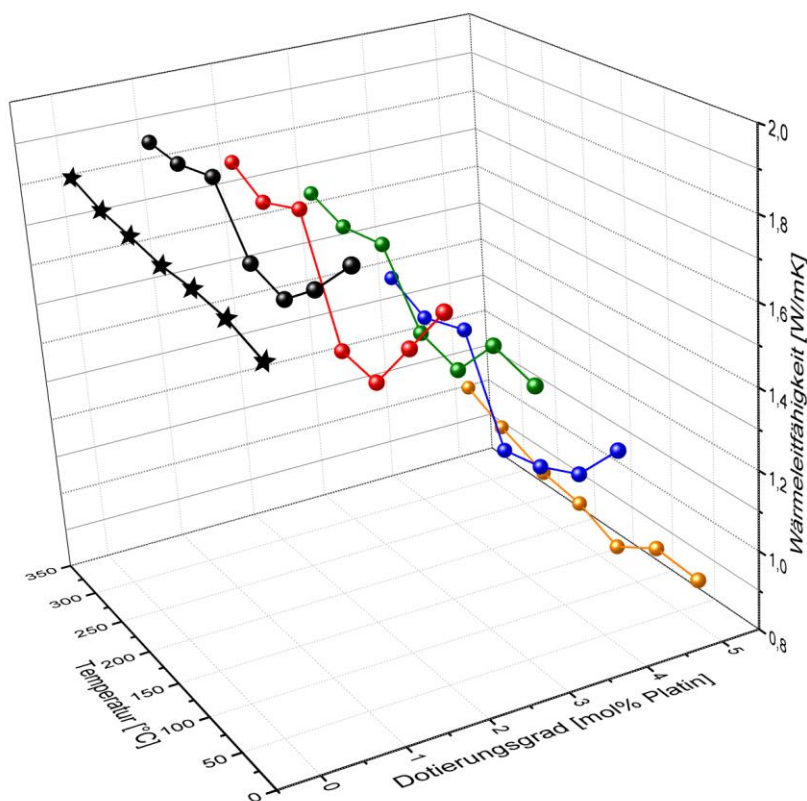


Abbildung 11-50 Änderung der Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Platin dotierten Pyrit Presslinge mit dem Dotierungsgrad und der Temperatur im Vergleich zur Wärmeleitfähigkeit des undotierten Pyrit-Presslings.

Ein Grund hierfür kann die erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Presslinge sein. Der Beitrag der Ladungsträger kann gerade bei hohen Dotantkonzentrationen nicht mehr vernachlässigt werden. Im Falle der Dotierung mit 5 mol% Platin beträgt der Beitrag der Ladungsträger bei 330 °C bereits etwa 0,15 W/mK. In Abbildung 11-51 ist zu sehen, dass der Anstieg der thermischen Leitfähigkeit von Raumtemperatur zu 330 °C sich bereits in diesem Bereich bewegt.

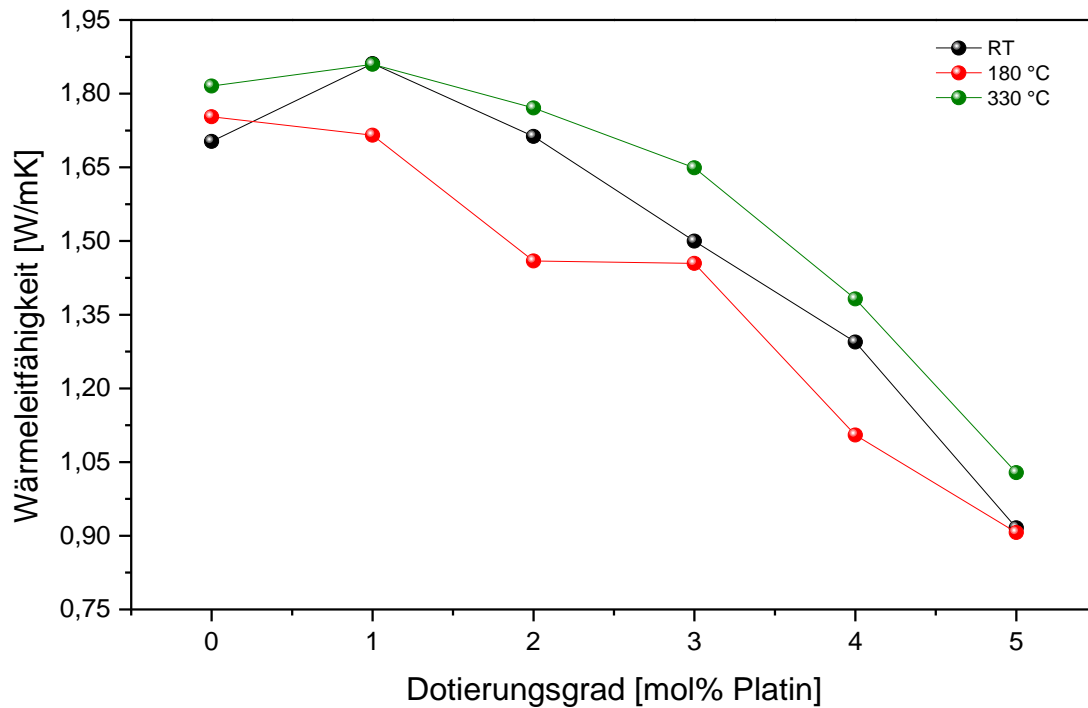


Abbildung 11-51 Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Platin-dotierten Pyrits mit dem Dotierungsgrad für Raumtemperatur, 180 °C und 330 °C.

11.5.5 Der Einfluss der Platin-Dotierung auf die Gütezahl ZT

Die temperaturabhängigen ZT -Werte der Platin-dotierten Pyrit-Presslinge sind in Abbildung 11-52 gezeigt. Diese zeigen die in dieser Arbeit höchsten ZT -Werte für dotierten Pyrit auf. Die Platin-dotierten Presslinge weisen aufgrund einer optimierten elektrischen Leitfähigkeit und der stark reduzierten Wärmeleitfähigkeit des Pyrits bereits ab einem Dotierungsgrad von 2 mol% Platin einen ZT -Wert im Bereich von undotiertem Pyrit auf. Die Abweichung des 1 mol% Platin-dotierten Presslings geht auf den Nulldurchgang des Seebeck-Koeffizienten zurück. Die relative hohe Differenz der ZT -Werte zwischen dem 4 mol% Platin- und dem 5 mol% Platin-dotierten Pressling kommt aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit und der nochmals reduzierten thermischen Leitfähigkeit des Presslings bestehend aus 5 mol% Platin-dotierten Pyrit zustande. Hieraus resultiert eine Verbesserung des ZT -Wertes gegenüber des undotierten Pyrits um beinahe den Faktor 13 bei einer Temperatur von 330 °C.

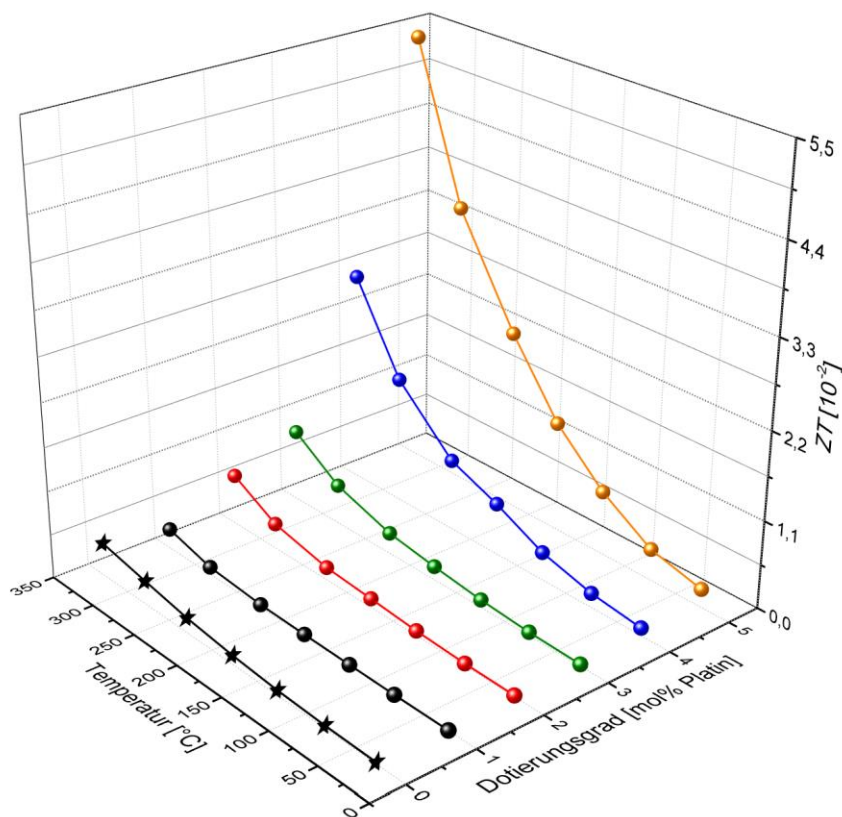


Abbildung 11-52 ZT-Werte der Platin-dotierten Pyrit-Presslinge in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Dotierungsgrad im Vergleich zu den Presslingen bestehend aus undotiertem Pyrit.

In Tabelle 15 sind die wichtigsten thermoelektrischen Parameter des Platin-dotierten Pyrits bei 330 °C zusammengefasst.

Tabelle 15 Thermoelektrische Parameter des Platin-dotierten Pyrits bei 330 °C.

Dotierungsgrad (mol%)	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck- Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-3})
1	22	-59	1,9	2,5
2	26	-84	1,8	6,4
3	31	-89	1,6	9,0
4	58	-102	1,4	26,5
5	89	-102	1,0	53,8

11.6 Selen-dotierter Pyrit als thermoelektrisches Material

Selen wurde als einziger Dotant auf anionischer Seite ausgewählt, da die Dotierung mit Tellur aufgrund der Nachhaltigkeit vermieden werden sollte. Die Zugabe von 5 mol% Selen führte zudem lediglich zu einem erhöhten Anteil an Pyrrhotit sowie der Anwesenheit von elementarem Selen. Die Anwesenheit von zwei Nebenphasen bildet allerdings ein nicht unerhebliches Problem bei der direkten Zuordnung der thermoelektrischen Eigenschaften. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde infolge die Zugabe von Selen auf 4 mol% begrenzt.

11.6.1 Strukturelle Charakterisierung des Selen-dotierten Pyrit-Nanopulvers

Selen-dotierter Pyrit konnte bis zu einem Dotierungsgrad von 4 mol% Selen phasenrein synthetisiert werden. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 11-53 gezeigt. Im Pulverdiffraktogramm der Synthese mit 2 mol% Selen zeigt sich allerdings ein schwacher Reflex bei etwa $45^\circ 2\theta$, der jedoch als Artefakt des Fourier Filters identifiziert werden konnte. Ein Fourier Filter wurde zur Reduzierung des beträchtlichen Untergrund Rauschens angewendet. Die schwachen Reflexe bei etwa $43^\circ 2\theta$ der Proben dotiert mit 1 bzw. 4 mol% Selen, konnten dem Probenträger zugeordnet werden.

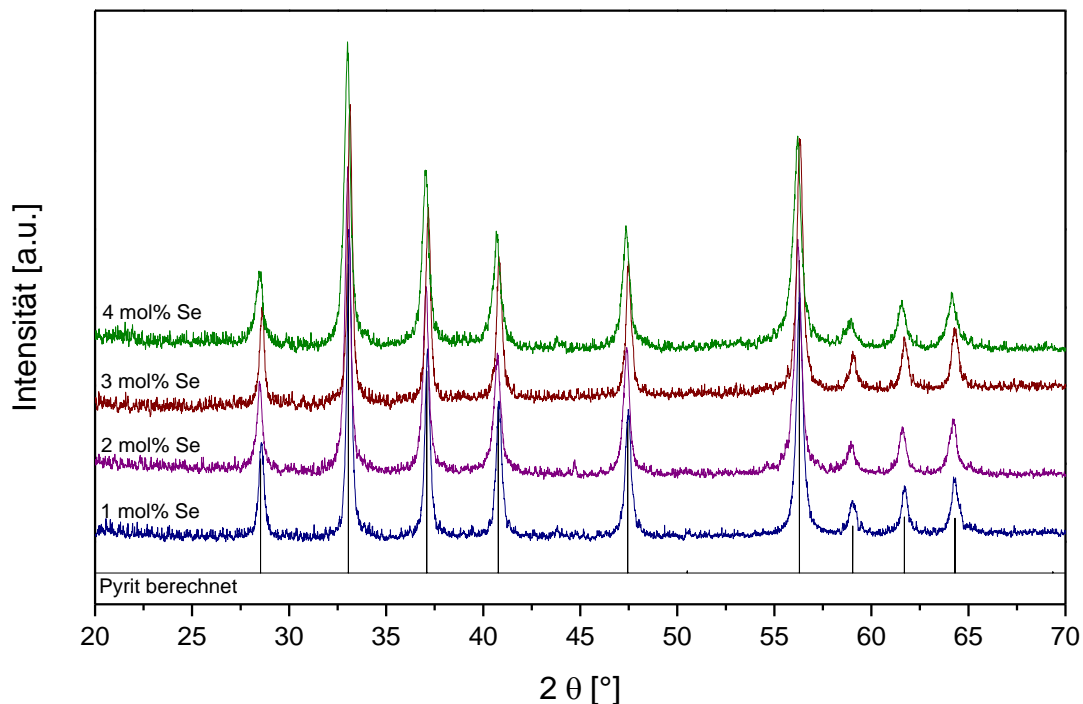


Abbildung 11-53 Pulverdiffraktogramme des Selen-dotierten Pyrits. Aufgrund des starken Untergrundrauschens wurden die Messungen der Dotierungsgrade 1 und 2 mol% Selen mit Hilfe einer 297 Hz actual high cut-off Fourier Filterung nachbearbeitet und so das Untergrundrauschen verringert.

Die in Abbildung 11-54 gezeigte Änderung des kubischen Gitterparameters a durch die Selen-Dotierung wurde an die aktuellere Literaturquelle für Pyrit angepasst. Damit ergeben sich geringe Abweichungen von der Publikation. Die Dotierung des Pyrits mit Selen zeigt gemäß der Vegardschen Regel einen Anstieg des Gitterparameters a des kubischen Kristallgitters.

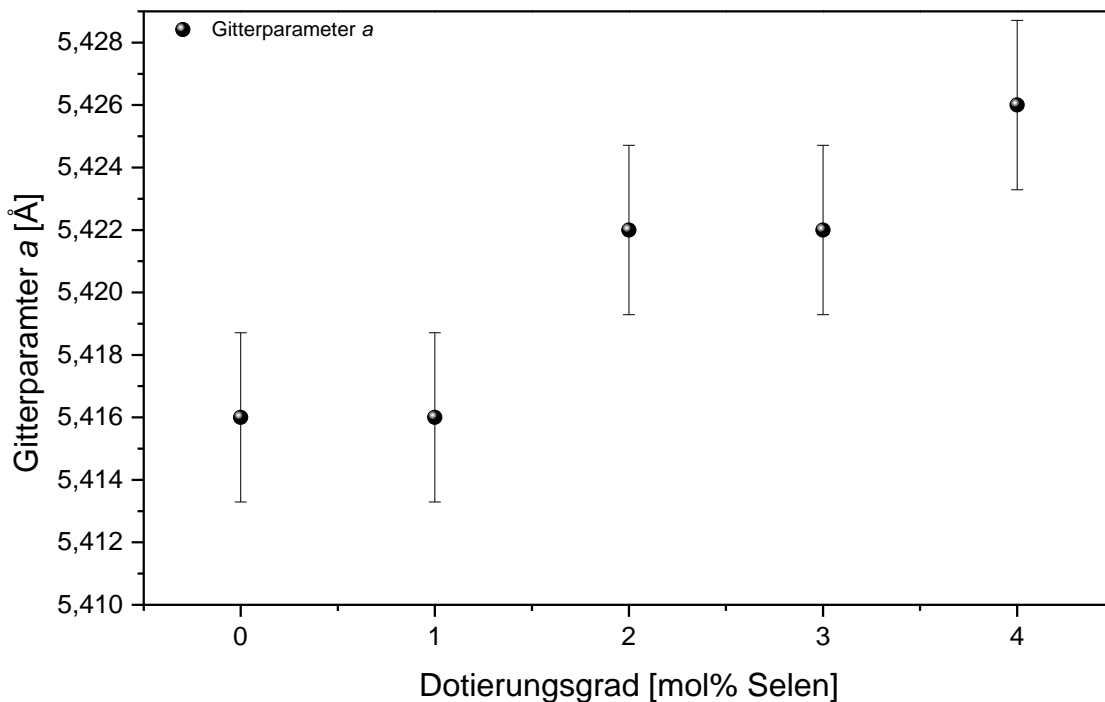


Abbildung 11-54 Änderung des Gitterparameters a mit dem Dotierungsgrad an Selen.

Williamson-Hall-Auftragung des Selen-dotierten Pyrits

Die grafische Auftragung nach Williamson-Hall (Abbildung 11-55) zeigt die Kristallitgröße und -verspannung in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad mit Selen. Der Verlauf der linearen Anpassung der 4 mol% Selen-dotierten Synthese zeigt eine Erhöhung der Verspannung der Kristallite. Dies könnte als ein Hinweis auf die Löslichkeitsgrenze gedeutet werden. Zudem ist interessant, dass die Synthesen mit 1 und 3 mol% Selen sowie 2 und 4 mol% Selen einen jeweils ähnlichen Verlauf in der Williamson-Hall-Auftragung zeigen. Die Analyse hierzu wäre allerdings rein spekulativ. Die aus der Williamson-Hall-Auftragung erhaltene Kristallitgrößen und Kristallit-Verspannungen wurden zusammen mit den aus dem Pawley-Fit erhaltenen Kristallitgrößen nach Scherrer sowie der Scherrer-Konstanten für den (113)-Reflex in Tabelle 16 zusammengefasst.

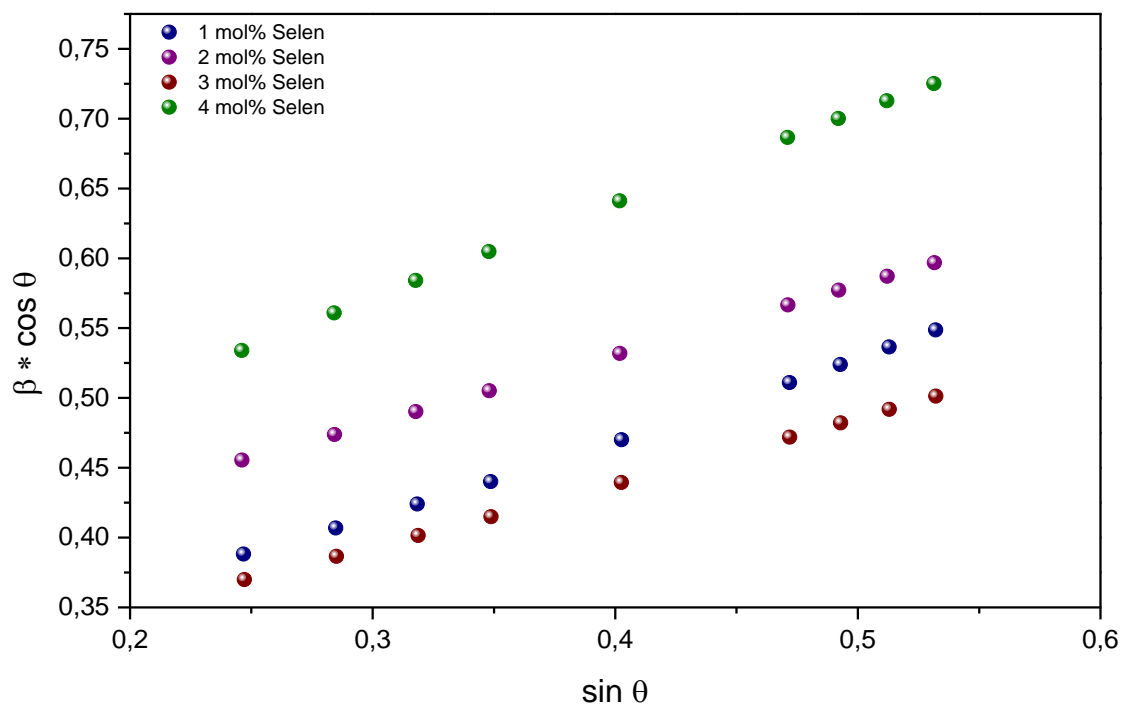


Abbildung 11-55 Die grafische Auftragung nach Williamson-Hall zeigt die Kristallitgröße und Kristallit-Verspannung in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad mit Selen. Anhand des Schnittpunktes mit der y-Achse kann die Kristallitgröße der einzelnen Synthesen erhalten werden. Die Kristallit-Verspannung lässt sich aus der Steigung der linearen Regression berechnen.

Tabelle 16 Aus der Williamson-Hall-Auftragung berechnete Kristallitgröße und -verspannung der Selen-dotierten Pyrit-Synthesen. Zum Vergleich wurden die Kristallitgrößen nach Scherrer sowie die berechnete Scherrer-Konstante aus dem Pawley-Fit mit aufgeführt.

Proben-bezeichnung	Kristallitgröße (nm)	Kristallit-Verspannung (%)	Kristallitgröße nach Scherrer ((113)-Reflex)	Scherrer-Konstante aus dem Pawley-Fit ((113)-Reflex)
1% Selen	46	0,23	23	0,67
2% Selen	33	0,19	18	0,63
3% Selen	45	0,18	26	0,68
4% Selen	30	0,29	14	0,61

11.6.2 Elektrische Leitfähigkeit des Selen-dotierten Pyrits

Die elektrische Leitfähigkeit der Selen-dotierten Pyrit-Presslinge zeigt eine Verringerung derselben bei niedrigen Dotantkonzentrationen (Abbildung 11-56). Erst mit einem weiteren Anstieg der Selen-Konzentration ist ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Für die Dotierung mit 4 mol% Selen zeigt sich ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit bei 330 °C mit etwa 26 S/cm. Zudem weist die Synthese mit 4 mol% Selen einen über den gesamten Temperaturbereich nahezu linearen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit auf.

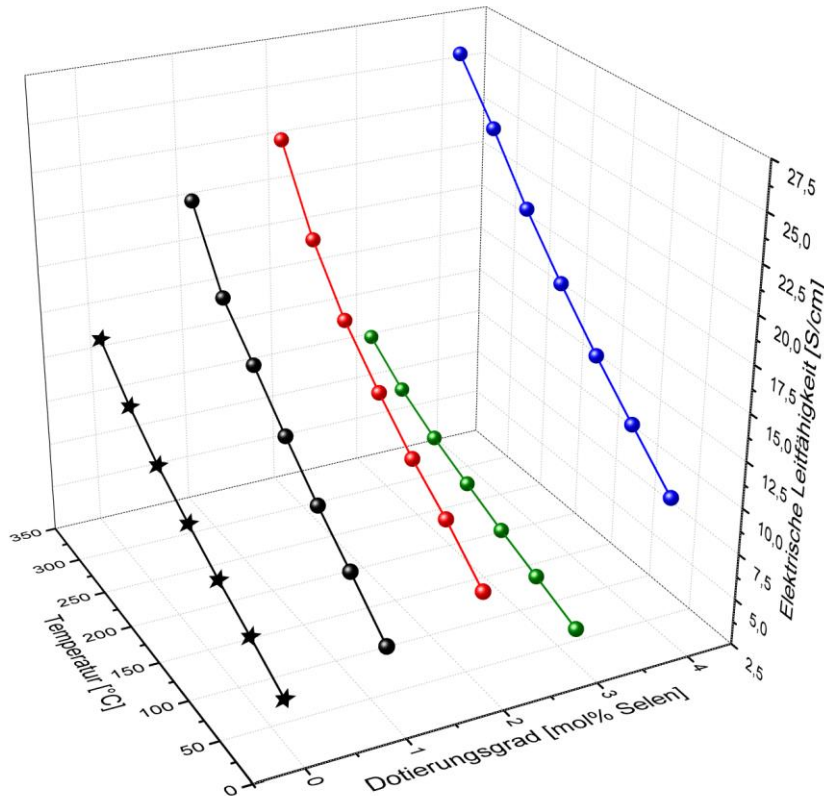


Abbildung 11-56 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Selen-dotierten Presslinge mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad.

11.6.3 Der Einfluss der Selen-Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten

Die Änderung des Seebeck-Koeffizienten der Selen-dotierten Pyrit-Presslinge mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad sind in Abbildung 11-57 gezeigt. Mit Ausnahme des Presslings bestehend aus 4 mol% Selen-dotiertem Pyrit weisen alle Presslinge ein Abnehmen des Seebeck-Koeffizienten mit ansteigendem Dotierungsgrad auf. Hierbei sinkt der Seebeck-Koeffizient im Verlauf der Dotierung mit Selen. Das Minimum des Seebeck-Koeffizienten präsentiert hierbei der Pressling mit einem Dotierungsgrad von 3 mol% Selen mit etwa 35 $\mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur. Des Weiteren ist eine Änderung des Verlaufes des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperatur ersichtlich. Die Presslinge bestehend aus Pyrit

jeweils dotiert mit 1 bzw. 2 mol% Selen weisen eine Verschiebung des maximalen Seebeck-Koeffizienten hin zu niedrigeren Temperaturen auf. Bei dem Pressling mit 1 mol% Selen liegt das Maximum von etwa $68 \mu\text{V/K}$ bei 250°C an, während das Maximum des 2 mol% Selen-Presslings mit $57 \mu\text{V/K}$ bei etwa 290°C vorliegt. Im Gegensatz dazu zeigen Dotierungen mit 3 und 4 mol% Selen erneut einen dem undotierten Pyrit entsprechenden Verlauf des Seebeck-Koeffizienten, also eine Verschiebung hin zu höheren Temperaturen. Sowohl bei der Synthese mit 3 mol%, als auch bei der Synthese mit 4 mol% Selen wird der maximale Seebeck-Koeffizient bei etwa 330°C erreicht. Aufgrund der Verschiebung des maximalen Seebeck-Koeffizienten entlang der Temperaturachse besitzt der Pressling bestehend aus 2 mol% Selen-dotierten Pyrit den für die Dotierung mit Selen niedrigsten Seebeck-Koeffizienten von $57 \mu\text{V/K}$ bei 330°C . Mit Erreichen eines Dotierungsgrades von 3 mol% Selen verschiebt sich der maximale Seebeck-Koeffizient hin zu 330°C und erreicht dort ein Maximum von $62 \mu\text{V/K}$. Der Seebeck-Koeffizient des 4 mol% Selen-dotierten Presslings erreicht bei 330°C einen maximalen Seebeck-Koeffizienten von schließlich $109 \mu\text{V/K}$. Zudem zeigt die Dotierung mit 4 mol% Selen einen gegenüber undotiertem Pyrit über den gesamten Temperaturbereich höheren Seebeck-Koeffizient auf.

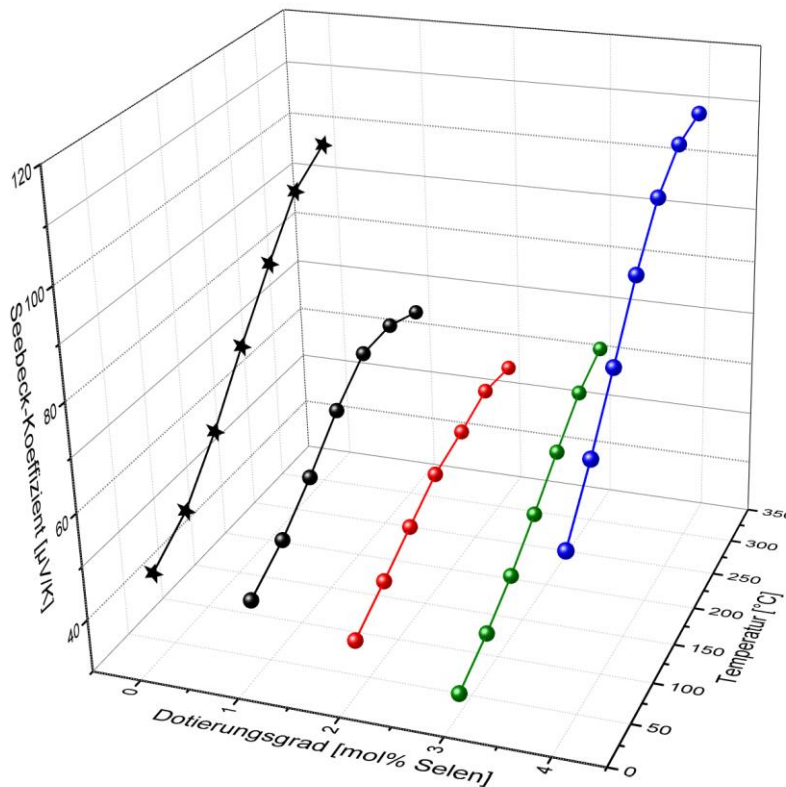


Abbildung 11-57 Änderung des Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Selen-dotierten Pyrit-Presslinge mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad. Der Seebeck-Koeffizient fällt bei Raumtemperatur zunächst mit dem Dotierungsgrad an Selen, steigt aber mit einer Konzentration von 3 mol% Selen wieder stark an.

11.6.4 Der Einfluss der Selen-Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten der Selen-dotierten Pyrit-Presslinge sind in Abbildung 11-58 dargestellt. Hierbei wurden die Messungen der Selen-dotierten Presslinge teilweise wiederholt, um physikalisch nicht erklärbares Verhalten deuten zu können. Dies führte zur Senkung der Wärmeleitfähigkeit des 3 mol% Selen-dotierten Presslings. Allerdings zeigen die bestimmten Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge noch immer eine deutliche Differenz zu den Erwartungswerten auf.

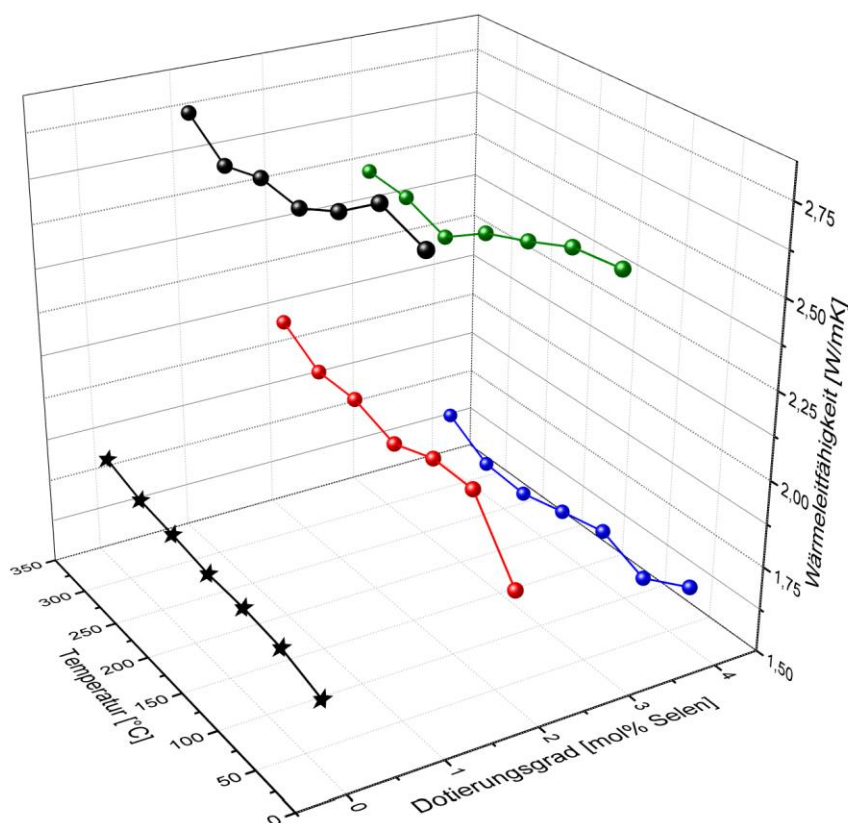


Abbildung 11-58 Wärmeleitfähigkeit der Selen-dotierten Pyrit-Presslinge in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Dotierungsgrad.

Hierbei weisen die Wärmeleitfähigkeiten der Synthesen mit 1 und 3 mol% Selen eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die der Presslinge mit 2 und 4 mol% Selen auf. Die beobachteten Differenzen der thermischen Leitfähigkeiten könnten möglicherweise auf die Streuung von Phononen an Korngrenzen zurückgeführt werden, da die Kristallitgrößen der Synthesen mit 1 und 3 mol% Selen sowie 2 und 4 mol% Selen eine Differenz im Bereich von etwa 12 nm aufweisen (siehe Tabelle 16). Vergleicht man die Kristallit-Verspannung der Presslinge mit 1 oder 3 mol% Selen bzw. 2 und 4 mol% Selen, so lässt sich eine Korrelation der Verspannung mit dem Dotierungsgrad erkennen. Ausgehend von der Differenz der Wärmeleitfähigkeit

zwischen diesen beiden Gruppen mit ähnlicher Dichte weist der jeweils höher dotierte „Partner“ eine geringere Wärmeleitfähigkeit auf. Die Differenzen der Wärmeleitfähigkeiten gehen vermutlich auf die Kristallit-Verspannungen zurück und damit auf eine möglichen Beeinflussung der Kristallinität der Nanopartikel. Ein eventueller Einfluss der Dichte ist als marginal anzusehen, da diese sich auf etwa 1 % zwischen dem Pressling 1 mol% Selen (91% Dichte) und den Presslingen mit 2, 3, 4 mol% Selen (jeweils 92% Dichte) beläuft.

11.6.5 Der Einfluss der Selen-Dotierung auf die Gütezahl ZT

Die aus den bereits genannten elektronischen Parametern und der Wärmeleitfähigkeit berechneten temperaturabhängigen ZT-Werte der Selen-dotierten Pyrit-Presslinge sind in Abbildung 11-59 gezeigt.

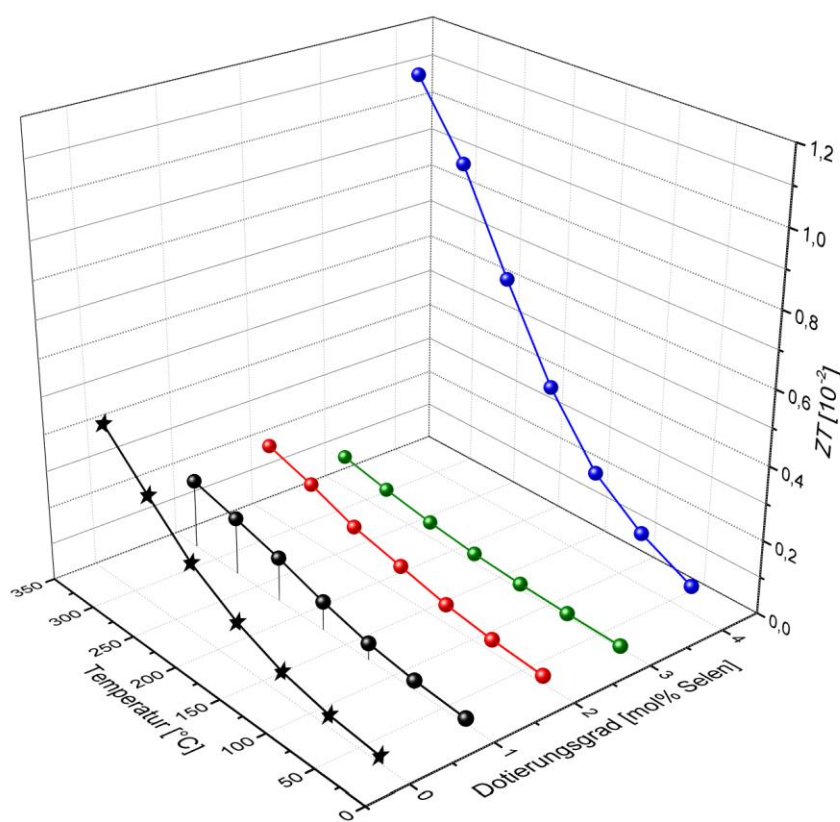


Abbildung 11-59 Änderung des ZT-Wertes der Selen-dotierten Pyrit-Presslinge mit der Temperatur und dem Dotierungsgrad. Zur besseren Einordnung wurde die Gütezahl ZT von undotiertem Pyrit ebenfalls angegeben.

Die Presslinge mit einem Dotierungsgrad von 1,2 und 3 mol% Selen weisen einen gegenüber undotiertem Pyrit verringerten ZT-Wert auf. Eine Optimierung der Gütezahl ZT gegenüber des undotierten Pyrits ist lediglich bei der Dotierung mit 4 mol% Selen zu erkennen. Der Pressling bestehend aus 4 mol% Selen-dotierten Pyrit besitzt bei 330 °C einen ZT-Wert von $\sim 0,01$, was in etwa einer Verdopplung des ZT-Werts des undotierten Pyrits ($\sim 0,005$) entspricht. Die erhaltenen Werte für Selen-dotierten Pyrit wurden in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17 Thermoelektrische Parameter des Selen-dotierten Pyrits bei 330 °C.

Dotierungsgrad (mol%)	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck- Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-3})
1	20	65	2,8	1,9
2	23	56	2,1	2,0
3	11	62	2,5	0,9
4	26	109	1,7	10,9

12 Zusammenfassung

Die Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften von nanoskaligem Pyrit mit Hilfe von Dotanten verlief sehr erfolgreich. Die thermoelektrische Gütezahl ZT von undotiertem Pyrit konnte in etwa um den Faktor 13 verbessert werden. Das anfangs formulierte Ziel, Pyrit als modernes, umweltschonendes und nicht toxisches thermoelektrisches Material zu etablieren, wurde hingegen nur bedingt erfüllt. Die Synthese von nanoskaligem Pyrit konnte über eine geschickte Reaktionsführung optimiert werden, wobei hier der Fokus vor allem auf der Einwaage des Schwefels sowie der Nachbehandlung lag. Über die gewählte Syntheseroute wurden je nach Dotant phasenreine, nahezu sphärische Eisendisulfid-Nanopartikel erhalten. Zudem stellte sich die Einwaage des Schwefels als immanent wichtig bei der Frage bezüglich des tatsächlichen Einflusses des Schwefels auf die thermoelektrischen Eigenschaften heraus. Sowohl die Phasenreinheit als auch die elektronischen Eigenschaften waren explizit von diesem abhängig und es konnte beobachtet werden, dass eine nichtstöchiometrische Einwaage von Schwefel erforderlich ist, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Die durchgeführten Dotierungen mit bis zu 5 mol% Mangan, Kobalt, Nickel oder Platin auf der kationischen Seite und Selen auf der anionischen waren im Hinblick auf die Synthese erfolgreich. Die Löslichkeit der Dotanten in Pyrit bewegte sich dabei im Rahmen der literaturbekannten Werte. Gemäß dieser bildete die Dotierung mit Mangan bei ca. 3 mol% eine Nebenphase aus. Eine Ausnahme bildete hingegen die Dotierung mit Palladium. Das Palladium zeigte, entgegen dem Kenntnisstand in der Literatur, eine Löslichkeit im Pyrit. Ausschlaggebend hierfür ist wahrscheinlich die hohe Defektkonzentration des synthetisierten Pyrits.

Die Dotierungen führten insgesamt zu einer höheren Kristallinität der Nanopartikel. Hierbei zeigte sich bei den 3d-Elementen eine Abnahme des positiven Einflusses auf die Kristallinität, während die Dotanten Palladium, Platin und Selen einen insgesamt positiven Einfluss auf die Kristallinität aufwiesen. Der resultierende Einfluss der Kristallinität auf die thermischen Eigenschaften der Mangan-, Kobalt- und Nickel-dotierten Pyrit-Proben zeigte sich insbesondere bei der Wärmeleitfähigkeit. Diese mittleren Wärmeleitfähigkeiten werden folgend kurz zusammengefasst.

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| • Mangan-dotierter Pyrit | $3.1 \pm 0.4 \text{ W/mK}$ |
| • Kobalt-dotierter Pyrit | $2.4 \pm 0.3 \text{ W/mK}$ |
| • Nickel-dotierter Pyrit | $2.2 \pm 0.3 \text{ W/mK}$ |
| • undotierter Pyrit | $1.7 \pm 0.1 \text{ W/mK}$ |

Einer der Hauptgründe für den zu beobachtenden Verlauf der thermischen Leitfähigkeit ist die Zunahme der amorphen Grenzschichtdicke, welche mit 3,5 nm im undotiertem Pyrit ein Maximum erreicht. Die Dotierungen mit Palladium, Platin und Selen müssen aufgrund der hohen Massendifferenz bzw. anderer Effekte separat betrachtet werden. Die Dotierung mit Palladium führte aufgrund der hohen Massendifferenz zu einer Abnahme der

Wärmeleitfähigkeit (1,1 W/mK), während Selen ein insgesamt uneinheitliches Bild lieferte. Die niedrigste Wärmeleitfähigkeit wurde für eine Dotierung mit 4 mol% Selen beobachtet mit einem Wert von 1,1 W/mK bei 330 °C. Die Dotierung mit Platin führte aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in Pyrit zur Ausbildung eines Kompositmaterials mit einer sehr geringen Wärmeleitfähigkeit von nur 1,0 W/mK.

Während der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften zeigte sich im Falle des undotierten Pyrits, dass sich der Einfluss eines Schwefelunterschusses weniger in den elektrischen Leitfähigkeiten als vielmehr in der starken Beeinflussung des Seebeck-Koeffizienten zeigt. Auch weist der kugelmahlene Pyrit eine hohe Defektkonzentration auf, welche einen vergleichbar starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften ausübt. Im Falle der elektrischen Leitfähigkeit führen die Kristalldefekte zu einer gegenüber dem Bulk-Material erhöhten Leitfähigkeit über den vermessenen Temperaturbereich, während der Seebeck-Koeffizient durch die hohe Anzahl an Kristalldefekten negativ beeinflusst wird. Die Defekte indizieren eine Fixierung des Fermi-Niveaus in der Mitte der Bandlücke und verhindern so einen höheren Seebeck-Koeffizienten.

Die Dotierung mit Mangan führte bei geringen Dotantkonzentrationen zu keiner signifikanten Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit; allerdings erhöhte sich der Seebeck-Koeffizient um etwa 50%. Höhere Dotierungsgrade erwiesen sich als thermoelektrisch nicht sinnvoll. Die maximale thermoelektrische Güte (ZT) des Mangan-dotierten Pyrits lag bei $6 \cdot 10^{-3}$ bei 330 °C. Im Gegensatz dazu erwies sich die Dotierung mit Kobalt mit ansteigender Dotantkonzentration als thermoelektrisch effizienter. Zum einen führte die zusätzliche Injektion eines Elektrons in das Leitungsband zu einer Modifizierung des p -Typ Halbleiters hin zu einem n -Typ Halbleiter. Zum anderen war eine deutliche Verbesserung sowohl der elektrischen Leitfähigkeit als auch des Seebeck-Koeffizienten zu erkennen. Durch die Kobalt-Dotierung wurde ein maximaler ZT -Wert von $1,9 \cdot 10^{-2}$ bei 330 °C erreicht. Die Dotierung mit Nickel verursachte nur eine geringe Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit. Allerdings stellte sich die durch die Dotierung hervorgerufene Anwesenheit eines schwachen Elektronen-Donorbandes als kontraproduktiv bei der Entwicklung des Seebeck-Koeffizienten heraus und führte zu den niedrigsten ZT -Werten aller Dotanten mit lediglich $2 \cdot 10^{-4}$ bei 330 °C. Die Dotierung mit Palladium führte ähnlich wie die Dotierung mit Kobalt zu einer Änderung des Halbleitertyps von p -leitend zu n -leitend. Die elektrische Leitfähigkeit zeigte ebenfalls eine ähnliche Erhöhung durch den Dotanten, während jedoch der Seebeck-Koeffizient nur vergleichsweise moderat modifiziert wurde. Die Dotierung mit Palladium führte, im Gegensatz zur Dotierung mit Kobalt, zu einer stark verringerten thermischen Leitfähigkeit, was infolge zu einer maximalen thermoelektrischen Gütezahl (ZT) von $9 \cdot 10^{-3}$ bei 330 °C führte. Die Zugabe von Platin hatte von allen Dotierungen den stärksten positiven Effekt auf die thermoelektrischen Parameter von Pyrit. Durch die Zugabe erreichten die elektrischen Parameter, die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient Werte von 89 S/cm sowie $-102 \mu\text{V/K}$ bei 330 °C. In Kombination mit der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von 1 W/mK konnte eine ZT -Wert von $5,4 \cdot 10^{-2}$ erreicht

werden. Als einzige Dotierung auf anionischer Seite führte die Dotierung mit Selen erst mit der höchsten Dotantkonzentration zu einem Ansteigen des ZT -Wertes auf $1,1 \cdot 10^{-2}$ bei 330 °C. Ausschlaggebend hierfür war der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, während der Seebeck-Koeffizient nur eine geringe Beeinflussung aufwies.

Für die Anwendung des kugelmahlenem Pyrits als thermoelektrisches Material zeigt sich, dass die elektronischen Parameter wesentlich durch die Kristalldefekte dominiert werden und nur geringfügig durch Dotierungen beeinflusst werden können. Eine Entkopplung des Fermi-Niveaus von den Defektzuständen in der Bandlücke ist mit den gewählten Dotanten nicht möglich, wäre allerdings für eine höhere Effizienz notwendig. In bestimmten Grenzen reagieren sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Wärmeleitfähigkeit positiv auf die Anwesenheit eines Dotanten, jedoch ist der tatsächliche Einfluss eines Dotanten auf den Seebeck-Koeffizienten gering. Von besonderem Interesse wäre daher die Synthese von Pyrit mit einer möglichst geringen Defektkonzentration, um eine höhere Variabilität des Fermi-Niveaus zu erreichen. Auch ist eine signifikante Modifikation des Seebeck-Koeffizienten mit Hilfe eines Dotanten nur dann effizient, wenn dieser Resonant mit dem Fermi-Niveau interagieren kann, was bei den verwendeten Dotanten mit Ausnahme des Kobalts nicht der Fall war.¹¹⁵

In Tabelle 18 sind die höchsten mit den jeweiligen Dotanten erreichten ZT -Werte in absteigender Reihenfolge aufgeführt. Es zeigt sich, dass Platin der vielversprechendste der untersuchten Dotanten ist, was durch ein besonders günstiges Verhältnis von elektrischer zu thermischer Leitfähigkeit bedingt ist.

Tabelle 18 Zusammenstellung der effektivsten thermoelektrischen Presslinge jedes Dotierungstyps und Sortierung nach absteigender thermoelektrischer Güte bei 330 °C.

Dotierungsgrad und Art	Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Seebeck-Koeffizient ($\mu\text{V/K}$)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Gütezahl ZT (10^{-2})	Halbleiter-Typ
5 mol% Platin	89	-102	1,0	5,4	<i>n</i> -Typ
5 mol% Kobalt	34	-137	2,1	1,9	<i>n</i> -Typ
4 mol% Selen	26	109	1,7	1,1	<i>p</i> -Typ
5 mol% Palladium	33	-71	1,1	0,9	<i>n</i> -Typ
1 mol% Mangan	15	119	2,7	0,6	<i>p</i> -Typ
FeS₂	13	96	1,7	0,4	<i>p</i> -Typ
1 mol% Nickel	20	20	2,4	0,02	<i>p</i> -Typ

13 Summary

The usage of dopants to optimize the thermoelectric properties of nanoscale pyrite (FeS_2), was very successful. The thermoelectric figure of merit (ZT) of undoped pyrite could be improved by a factor of about 13. The initial intention to establish pyrite as a modern, sustainable and nontoxic thermoelectric material could only be fulfilled to a limited extent. The synthesis of undoped and doped pyrite could be optimized with a guided reaction focusing on the mass of the sulfur as well as the after-treatment. By way of the chosen synthesis route phase-pure, nearly spherical iron disulfide nanoparticles were received, depending on the dopant. Furthermore, it turned out that the initial mass of the sulfur was very important to find out to what extent the sulfur actually influences the thermoelectric properties. Both, the phase purity and the electrical parameters are explicitly depending on the sulfur content and it could be shown that a nonstoichiometric initial weight of sulfur is needed to achieve an optimal result. The doping of pyrite with up to 5 mol% of manganese, cobalt, nickel and platinum on the cationic side and selenium on the anionic side were successful with regard to synthesis. The solubility of all these dopants is in agreement with the inspected literature. According to the inspected literature, the doping of pyrite with more than 3 mol% manganese resulted in the generation of an additional phase because of limited solubility. One exception has been identified during the synthesis with palladium as a dopant. Palladium showed, contrary to the current state of knowledge, a solubility in pyrite up to 5 mol%. The reason for this might be the high defect concentration of the synthesized pyrite.

All in all, the whole doping process resulted in a higher crystallinity of the pyrite nanoparticles. The experimental data showed a decreasingly positive effect of the 3d-elements on the crystallinity of the nanoparticles. Manganese doped nanoparticles showed the best crystallinity, the dopant nickel the worst; other nanoparticles doped with palladium, platinum and selenium showed a significant enhancement of the crystallinity. The enhanced crystallinity is easily seen in the increased thermal conductivity of the samples doped with manganese, cobalt and nickel.

Below is a list of average thermal conductivity:

- | | |
|--------------------|----------------------------|
| • Dopant Manganese | $3.1 \pm 0.4 \text{ W/mK}$ |
| • Dopant Cobalt | $2.4 \pm 0.3 \text{ W/mK}$ |
| • Dopant Nickel | $2.2 \pm 0.3 \text{ W/mK}$ |
| • Undoped Pyrite | $1.7 \pm 0.1 \text{ W/mK}$ |

One of the main reasons for this is the increasing thickness of an amorphous boundary layer which reaches a maximum of 3.5 nm in undoped pyrite. Due to the high difference in the atomic mass compared to iron or sulfur, the dopants palladium, platinum and selenium need to be looked at separately. The doping with 5 mol% palladium resulted in a very low thermal conductivity of only 1.1 W/mK at 330 °C due to a high mass difference. The doping with

selenium resulted in an inconsistent thermal conductivity, with a minimum thermal conductivity of 1.1 W/mK for the sample doped with 4 at% selenium. Pyrite doped with platinum shows only a very low solubility in pyrite and therefore needs to be treated as a composite with a low thermal conductivity of only 1.0 W/mK.

The characterization of undoped pyrite showed that the lack of sulfur is less seen in the influence on electrical conductivity than in its influence on the Seebeck coefficient. In addition it could be shown that ball milled pyrite has a high defect concentration which influences the electrical properties almost to the same extent as the lack of sulfur. While the defect concentration results in a higher electrical conductivity as opposed to bulk material, the Seebeck coefficient is compromised by it. The reason for this is that a high defect concentration results in a Fermi-pinning in the middle of the band gap preventing a higher Seebeck coefficient.

The Doping of pyrite with 1 at% manganese showed no increased electrical conductivity but increased the Seebeck-coefficient by about 50%. Higher manganese concentrations are not thermoelectrically useful, since the ZT value decreases. The maximum ZT value was identified at 330 °C with $6 \cdot 10^{-3}$. The doping with cobalt showed increasing effect on the ZT value the higher the doping concentrations were. The additional injection of an electron into the conduction band resulted in a modification of the former p -type semiconductor towards an n -type semiconductor. Another positive effect was the increasing electrical conductivity and the increased Seebeck coefficient as a result of the doping. The maximum ZT value was $1.9 \cdot 10^{-2}$ at 330 °C. Nickel doping resulted in a low increase in electrical conductivity. The appearance of a shallow electron donor band below the conduction band had negative effects on the Seebeck coefficient, resulting in the lowest ZT value measured, with only $2 \cdot 10^{-4}$ at 330 °C. The addition of palladium to the synthesis of pyrite resulted in behavior equal to that of cobalt, turning the initial p -type semiconductor in an n -type one. The addition of palladium resulted in a higher electrical conductivity while the change of the Seebeck-coefficient was only moderate. One advantage compared to cobalt doping is that the thermal conductivity has been greatly decreased which resulted in a ZT value of $9 \cdot 10^{-3}$ at 330 °C. On the whole platinum as a cationic dopant showed the best improvement in all thermoelectric parameters. The electrical conductivity increased to 89 S/cm while the Seebeck coefficient reached -102 μ V/K at 330 °C. In combination with the low thermal conductivity of 1 W/mK, a ZT value of $5.4 \cdot 10^{-2}$ was achieved. The only anionic dopant selenium reached this maximum figure of merit at the highest dopant concentration of 4 at% selenium with $1.1 \cdot 10^{-2}$ at 330 °C. The most important factor for this increased ZT value was the electrical conductivity while the change of the Seebeck coefficient was only moderate.

For future usage of ball milled pyrite as a thermoelectric material it has become clear that the electronic properties are mainly dependent on the number of defects within the crystals and less by the dopant itself. The decoupling of the Fermi-level from the defect states within the band gap could not be reached with the dopants used in this thesis but would be very important to increase efficiency. In certain cases the electrical conductivity as well as the thermal

conductivity showed a big improvement through doping but the actual influence on the Seebeck coefficient was small. Considering this it would be interesting to synthesize pyrite with a low defect concentration to achieve a higher variability of the Fermi-level. In addition, a significant modification of the Seebeck coefficient using a dopant is only efficient if the resonant interacts with the Fermi-level. This resonant interaction of a dopant was only observed in pyrite doped with cobalt. Table 18 shows the ZT values reached using every doping type, sorted by figure of merit. As can be seen, platinum is the most promising dopant which is due to the advantageous ratio of electrical and thermal conductivity.

Table 18 Arrangement of the most actual thermoelectric samples of every doping type and assortment of descending thermoelectric goodness at 330 °C.

Dopant concentration and -type	Electrical conductivity (S/cm)	Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Thermal conductivity (W/mK)	Figure of merit ZT (10^{-2})	Semiconductor type
5 mol% Platinum	89	-102	1,0	5,4	<i>n</i> -Typ
5 mol% Cobalt	34	-137	2,1	1,9	<i>n</i> -Typ
4 mol% Selenium	26	109	1,7	1,1	<i>p</i> -Typ
5 mol% Palladium	33	-71	1,1	0,9	<i>n</i> -Typ
1 mol% Manganese	15	119	2,7	0,6	<i>p</i> -Typ
undoped FeS₂	13	96	1,7	0,4	<i>p</i> -Typ
1 mol% Nickel	20	20	2,4	0,02	<i>p</i> -Typ

14 Ausblick

Ausschlaggebend für die geringe Effizienz von nanoskaligem Pyrit als thermoelektrischem Material (TE-Material) ist der nur noch sehr geringe Seebeck-Koeffizient der erhaltenen Nanopartikel. Die starke Beeinflussung des Seebeck-Koeffizienten durch die Defekte zeigt, dass die Verwendung von Pyrit als TE-Material nur dann als sinnvoll erachtet werden kann, wenn es gelingt, die Anzahl der Strukturdefekte möglichst gering zu halten, um ein „Pinning“ des Fermi-Niveaus zu verhindern. Damit ist die gewählte Synthese-Methode womöglich der Ausschlag gebende Punkt. Die hier gewonnenen Erkenntnisse sollten auf eine strukturell weniger beanspruchende und damit weniger defektinduzierende Synthese transferiert werden, um möglicherweise eine höhere thermoelektrische Güte zu erreichen. Es sei hier darauf hingewiesen, dass es in einer Mikrowellen-Synthese mit Mercaptoessigsäure als Ligand gelang, Pyrit zu synthetisieren. Die gemessenen thermoelektrischen Parameter des Presslings waren vielversprechend. Es wurde ein Seebeck-Koeffizient von etwa $175 \mu\text{V/K}$, eine elektrische Leitfähigkeit von 5 S/cm und eine Wärmeleitfähigkeit von $1,1 \text{ W/mK}$ bei 330°C erhalten. Unter Einbeziehung der sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit von $1,1 \text{ W/mK}$ konnte für den undotierten Pyrit aus dieser lösungsmittelchemischen Synthese ein ZT -Wert von $8 \cdot 10^{-3}$ erhalten werden. Gegenüber des in dieser Dissertation verwendeten undotierten Pyrits entspricht das einer Verdopplung des ZT -Wertes.

15 Literaturverzeichnis

1. United Nations (UN). *Population ageing and sustainable development*. 1–4 at <<http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/index.shtml>> 1.12.2014
2. Schierle-Arndt, K. & Hermes, W. Thermoelektrik. *Chemie unserer Zeit* **47**, 92–101 (2013).
3. Shakouri, A. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 399–431 (2011).
4. Riffat, S. . & Ma, X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Appl. Therm. Eng.* **23**, 913–935 (2003).
5. Master, C. Cooler Master CPU Air Cooler V10. *Product* 1 (2014). at <<http://www.coolermaster.com/cooling/cpu-air-cooler/v10/>> 20.11.2014
6. GmbH, B. *Moderne Peltier-Kühltechnologie*. 1–15 (2013). at <<http://www.binder-world.com/de/download-center/white-paper/>> 20.11.2014
7. United Nations (UN). Transformation in Energy Use Vital to Stopping Global Warming, Driving Economic Growth, Secretary-General Says at Exhibition. 1 (2013). at <<http://www.un.org/press/en/2013/sgsm15498.doc.htm>> 01.12.2014
8. EU. RoHs Directive 2011/65/EU. *Off. J. Eur. Union* **C 363**, 2011–2012 (2012).
9. Haxel, G. B. *et al.* Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology. *United States Geol. Surv. Fact Sheet* **087**, 4 (2002).
10. Syed Munir Mehdi Raza Naqvi et al. Electrical Resistivity and Thermoelectric Power Measurements of Pyrite (FeS₂) in the Temperature Range, 78- 300 K. *Jour. Chem. Soc. Pak.* **29**, 549–552 (2007).
11. Kato, K., Okamoto, Y., Morimoto, J. & Miyakawa, T. The thermoelectric properties of FeS₂. *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 914–916 (1997).
12. Gudelli, V. K., Kanchana, V., Appalakondaiah, S., Vaitheeswaran, G. & Valsakumar, M. C. Phase Stability and Thermoelectric Properties of the Mineral FeS₂ : An Ab Initio Study. *J. Phys. Chem. C* **117**, 21120–21131 (2013).
13. Hicks, L. & Dresselhaus, M. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (1993).
14. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105-14 (2008).

15. Sootsman, J. R., Chung, D. Y. & Kanatzidis, M. G. Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien. *Angew. Chemie* **121**, 8768–8792 (2009).
16. Cobble, M. H. in *CRC Handb. Thermoelectr.* **2**, (1995).
17. Telkes, M. The efficiency of thermoelectric generators. I. *J. Appl. Phys.* **18**, 1116–1127 (1947).
18. Ioffe, A. F., Airapetiants, S. V., Ioffe, A. V., Kolomoets, N. V. & Stil'Bans, L. S. On Increasing the Efficiency of Semiconductor Thermocouples. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **106**, 931 (1956).
19. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **413**, 597–602 (2001).
20. Hicks, L. & Dresselhaus, M. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B* **47**, 16631–16634 (1993).
21. Hicks, L. & Dresselhaus, M. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **47**, 12727–12731 (1993).
22. Dresselhaus, M. S. *et al.* New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **19**, 1043–1053 (2007).
23. Faleev, S. & Léonard, F. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions. *Phys. Rev. B* **77**, 214304 (2008).
24. Pei, Y., Wang, H. & Snyder, G. J. Band engineering of thermoelectric materials. *Adv. Mater.* **24**, 6125–35 (2012).
25. Henrikus Steen, (ed). *Handbuch des Explosionsschutzes*. 783 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2000).
26. Spagnoli, D., Refson, K., Wright, K. & Gale, J. D. Density functional theory study of the relative stability of the iron disulfide polymorphs pyrite and marcasite. *Phys. Rev. B* **81**, 094106 (2010).
27. Schmøkel, M. S. *et al.* Atomic properties and chemical bonding in the pyrite and marcasite polymorphs of FeS₂: a combined experimental and theoretical electron density study. *Chem. Sci.* **5**, 1408 (2014).
28. Waldner, P. & Pelton, A. D. Thermodynamic Modeling of the Fe-S System. *J. Phase Equilibria Diffus.* **26**, 23–38 (2005).

29. Coppens, P., Yang, Y. W., Blessing, R. H., Copper, W. F. & Larsen, F. K. The experimental charge distribution in sulfur containing molecules. Analysis of cyclic octasulfur at 300 and 100 K. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 760–766 (1977).
30. Nesbitt, H. & Bancroft, G. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *Am. Mineral.* **83**, 1067–1076 (1998).
31. Von Oertzen, G., Skinner, W. & Nesbitt, H. Ab initio and x-ray photoemission spectroscopy study of the bulk and surface electronic structure of pyrite (100) with implications for reactivity. *Phys. Rev. B* **72**, 235427 (2005).
32. Karthe, S., Szargan, R. & Suoninen, E. Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study. *Appl. Surf. Sci.* **72**, 157–170 (1993).
33. Pridmore, D.F. Shuey, R. T. The electrical resistivity of galena , pyrite , and chalcopyrite. *Am. Mineral.* **61**, 248–259 (1976).
34. Sun, R., Chan, M. & Ceder, G. First-principles electronic structure and relative stability of pyrite and marcasite: Implications for photovoltaic performance. *Phys. Rev. B* **83**, 1-12 (2011).
35. Birkholz, M., Fiechter, S., Hartmann, A. & Tributsch, H. Sulfur deficiency in iron pyrite (FeS_{2-x}) and its consequences for band-structure models. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **43**, 11926–11936 (1991).
36. Li, Y., Chen, J., Chen, Y. & Guo, J. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21**, 1887–1895 (2011).
37. Wernet, P. Electronic structure in real time: mapping valence electron rearrangements during chemical reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **38**, (2011).
38. Lehner, S. W. *et al.* Defect energy levels and electronic behavior of Ni-, Co-, and As-doped synthetic pyrite (FeS₂). *J. Appl. Phys.* **111**, 083717 (2012).
39. Gupta, V. Semiconducting properties of pyrite. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 145–148 (1980).
40. Schieck, R., Hartmann, A., Fiechter, S., Könenkamp, R. & Wetzels, H. Electrical properties of natural and synthetic pyrite (FeS₂) crystals. *J. Mater. Res.* **5**, 1567–1572 (2011).
41. Luck, J., Hartmann, A. & Fiechter, S. Stoichiometry and impurity concentration in synthetically grown iron pyrite crystals and their constituents. *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* **334**, 441–446 (1989).

42. Alonso-Vante, N. *et al.* Interfacial behavior of hydrogen-treated sulphur deficient pyrite. *Sol. Energy Mater.* **18**, 9–21 (1988).
43. Mazon-Montijo, D. a., Nair, M. T. S. & Nair, P. K. Iron Pyrite Thin Films via Thermal Treatment of Chemically Deposited Precursor Films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, P465–P470 (2013).
44. Wadia, C. *et al.* Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Single phase Pyrite FeS₂ Nanocrystals. *Chem. Mater.* **21**, 2568–2570 (2009).
45. Smestad, G. *et al.* Formation of semiconducting iron pyrite by spray pyrolysis. *Sol. Energy Mater.* **18**, 299–313 (1989).
46. Dong, Y. Z., Zheng, Y. F., Duan, H., Sun, Y. F. & Chen, Y. H. Formation of pyrite (FeS₂) thin nano-films by thermal-sulfurating electrodeposition films at different temperature. *Mater. Lett.* **59**, 2398–2402 (2005).
47. Duan, H., Zheng, Y. & Dong, Y. Pyrite (FeS₂) films prepared via sol–gel hydrothermal method combined with electrophoretic deposition (EPD). *Mater. Res. Bull.* **39**, 1861–1868 (2004).
48. Prabukanthan, P. *et al.* in *IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 2965–2969 (2010).
49. Seefeld, S. *et al.* Iron pyrite thin films synthesized from an Fe(acac)₃ ink. *J Am. Chem. Soc.* **135**, 4412–24 (2013).
50. Herbert, F. W., Krishnamoorthy, A., Van Vliet, K. J. & Yildiz, B. Quantification of electronic band gap and surface states on FeS₂(100). *Surf. Sci.* **618**, 53–61 (2013).
51. Krishnamoorthy, A., Herbert, F. W., Yip, S., Van Vliet, K. J. & Yildiz, B. Electronic states of intrinsic surface and bulk vacancies in FeS₂. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 045004 (2013).
52. Ennaoui, A. Photoactive Synthetic Polycrystalline Pyrite (FeS₂). *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1579 (1985).
53. Bither, T. a., Bouchard, R. J., Cloud, W. H., Donohue, P. C. & Siemons, W. J. Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties. *Inorg. Chem.* **7**, 2208–2220 (1968).
54. Schlegel, A. & Wachter, P. Optical properties, phonons and electronic structure of iron pyrite (FeS₂). *J. Phys. C Solid State Phys.* **9**, 3363–3369 (1976).
55. Meester, B., Reijnen, L., Goossens, A. & Schoonman, J. Synthesis of pyrite (FeS₂) thin films by low pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Le J. Phys. IV* **09**, Pr8-613–Pr8-620 (1999).

56. Lazić, P. *et al.* Low intensity conduction states in FeS₂: implications for absorption, open-circuit voltage and surface recombination. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 465801 (2013).
57. Ferrer, I. J., Nevskaya, D. M., de las Heras, C. & Sánchez, C. About the band gap nature of FeS₂ as determined from optical and photoelectrochemical measurements. *Solid State Commun.* **74**, 913–916 (1990).
58. Kolb, B. & Kolpak, A. Ultrafast band-gap oscillations in iron pyrite. *Phys. Rev. B* **88**, 235208 (2013).
59. Büker, K., Alonso-Vante, N. & Tributsch, H. Photovoltaic output limitation of *n*-FeS₂ (pyrite) Schottky barriers: A temperature-dependent characterization. *J. Appl. Phys.* **72**, 5721 (1992).
60. Ennaoui, A. *et al.* Iron disulfide for solar energy conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **29**, 289–370 (1993).
61. Ares, J. R., Pascual, A., Ferrer, I. J. & Sánchez, C. R. Lattice intrinsic defects and electrical resistivity in pyrite thin films. *Thin Solid Films* **451-452**, 233–236 (2004).
62. Zhang, Y. N., Hu, J., Law, M. & Wu, R. Q. Effect of surface stoichiometry on the band gap of the pyrite FeS₂(100) surface. *Phys. Rev. B* **85**, 085314 (2012).
63. Perdew, J., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
64. Uhlig, C. *et al.* Nanoscale FeS₂ (Pyrite) as a Sustainable Thermoelectric Material. *J. Electron. Mater.* **2**, (2014).
65. Abraitis, P. K., Patrick, R. a. D. & Vaughan, D. J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *Int. J. Miner. Process.* **74**, 41–59 (2004).
66. Wilson, A. J. C. On Variance as a Measure of Line Broadening in Diffractometry General Theory and Small Particle Size. *Proc. Phys. Soc.* **80**, 286–294 (1962).
67. Gerward, L. Particle size and strain broadening in energy-dispersive x-ray powder patterns. *J. Appl. Phys.* **47**, 822 (1976).
68. Matyi, R. J., Schwartz, L. H. & Butt, J. B. Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *Catal. Rev.* **29**, 41–99 (1987).
69. Scardi, P. & Leoni, M. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **57**, 604–613 (2001).

70. Williamson, G. . & Hall, W. . X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* **1**, 22–31 (1953).
71. Wieder, T. Realstrukturaufklärung polykristalliner dünner Schichten mittels Röntgenbeugung. 1–378 (Kassel: Kassel Univ. Press, 1996). at <http://www.upress.uni-kassel.de/katalog/abstract_en.php?978-3-933146-01-4> 01.12.2014
72. Pawley, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 357–361 (1981).
73. Linseis. Linseis GmbH. at <<http://www.linseis.com/de/>> 11.11.2014
74. Grønvold, F. & Westrum, E. F. Heat capacities of iron disulfides Thermodynamics of marcasite from 5 to 700 K, pyrite from 300 to 780 K, and the transformation of marcasite to pyrite. *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 1039–1048 (1976).
75. Wang, L. *et al.* Composition controlled spin polarization in $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$: Electronic, magnetic, and thermodynamic properties. *Phys. Rev. B* **73**, 144402 (2006).
76. Abramova, G. M. *et al.* Heat capacity and thermal conductivity of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ single crystals. *Phys. Solid State* **53**, 76–79 (2011).
77. Waples, D. W. & Waples, J. S. A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals, and Subsurface Fluids. Part 1: Minerals and Nonporous Rocks. *Nat. Resour. Res.* **13**, 97–122 (2004).
78. Bigg, P. H. Density of water in SI units over the range 0-40 C. *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 521–525 (1967).
79. Thijssen, J. M. & Van Der Zant, H. S. J. Charge transport and single-electron effects in nanoscale systems. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **245**, 1455–1470 (2008).
80. Di Ventura, M. Electrical Transport in Nanoscale Systems. *Sci. Technol.* 496 (2008). doi:10.1017/CBO9780511755606
81. Blatter, G. & Greuter, F. Carrier transport through grain boundaries in semiconductors. *Phys. Rev. B* **33**, 3952–3966 (1986).
82. Greuter, F. & Blatter, G. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 111–137 (1990).
83. Pop, E. Energy dissipation and transport in nanoscale devices. *Nano Res.* **3**, 147–169 (2010).
84. Persson, C. & Zunger, A. Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe_2 : The Existence of a Hole Barrier. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 266401 (2003).

85. Tung, R. Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Phys. Rev. B* **45**, 13509–13523 (1992).
86. Mishra, K. K. Fermi Level Pinning at Pyrite FeS₂/Electrolyte Junctions. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 749 (1992).
87. Salleh, F. Variation of SOI Seebeck coefficient by applying an external bias. *J. Adv. Res. Phys.* **3**, 2–5 (2012).
88. Pettes, M. T., Maassen, J., Jo, I., Lundstrom, M. S. & Shi, L. Effects of surface band bending and scattering on thermoelectric transport in suspended bismuth telluride nanoplates. *Nano Lett.* **13**, 5316–22 (2013).
89. Bian, Z. *et al.* Cross-plane Seebeck coefficient and Lorenz number in superlattices. *Phys. Rev. B* **76**, 205311 (2007).
90. Bronold, M., Büker, K., Kubala, S., Pettenkofer, C. & Tributsch, H. Surface Preparation of FeS₂ via Electrochemical Etching and Interface Formation with Metals. *Phys. Status Solidi* **135**, 231–243 (1993).
91. Seto, J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
92. Orton, J. W. & Powell, M. J. The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports Prog. Phys.* **43**, 1263–1307 (1980).
93. Orton, J. W. The mechanism of photoconductivity in polycrystalline cadmium sulphide layers. *J. Appl. Phys.* **53**, 1602 (1982).
94. Altermatt, P. P., Kiesewetter, T., Ellmer, K. & Tributsch, H. Specifying targets of future research in photovoltaic devices containing pyrite (FeS₂) by numerical modelling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 181–195 (2002).
95. Ellmer, K. & Mientus, R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films* **516**, 4620–4627 (2008).
96. Ellmer, K. & Mientus, R. Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries. *Thin Solid Films* **516**, 4620–4627 (2008).
97. Fourmond, E. *et al.* Electrical properties of boron, phosphorus and gallium co-doped silicon. *Energy Procedia* **8**, 349–354 (2011).
98. Sharp, J. W., Poon, S. J. & Goldsmid, H. J. Boundary Scattering and the Thermoelectric Figure of Merit. *Phys. status solidi* **187**, 507–516 (2001).

99. Snyder, G., Hiskes, R., DiCarolis, S., Beasley, M. & Geballe, T. Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material. *Phys. Rev. B* **53**, 14434–14444 (1996).
100. Martin, J., Nolas, G. S., Zhang, W. & Chen, L. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 222112 (2007).
101. Orton, J. W. & Powell, M. J. The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports Prog. Phys.* **43**, 1263–1307 (1980).
102. Mott, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philos. Mag.* **19**, 835–852 (1969).
103. Efros, A. L. & Shklovskii, B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys. C Solid State Phys.* **8**, L49–L51 (1975).
104. Arrhenius, S. *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.* 248 (Wilhelm Engelmann, 1889). at <http://books.google.de/books?id=wAvwtgAACAAJ> 05.09.2014
105. Werner, J. Origin of Curved Arrhenius Plots for the Conductivity of Polycrystalline Semiconductors. *Solid State Phenom.* **37-38**, 213–218 (1994).
106. Houtepen, A. J., Kockmann, D. & Vanmaekelbergh, D. Reappraisal of variable-range hopping in quantum-dot solids. *Nano Lett.* **8**, 3516–20 (2008).
107. Zhang, X. *et al.* Crossover from nanoscopic intergranular hopping to conventional charge transport in pyrite thin films. *ACS Nano* **7**, 2781–9 (2013).
108. Cabán-Acevedo, M. *et al.* Synthesis, characterization, and variable range hopping transport of pyrite (FeS_2) nanorods, nanobelts, and nanoplates. *ACS Nano* **7**, 1731–9 (2013).
109. Seebeck, T. J. Elektrische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *Oswalds Klassiker der exakten Wissenschaften* **70**, 1–124 (1895).
110. Peltier, J. C. Nouvelles experiences sur la caloricite des courans electrique. *Ann. der Chemie* **371**, (1834).
111. Thomson, W. On the Electro-Dynamic Qualities of Metals:--Effects of Magnetization on the Electric Conductivity of Nickel and of Iron. *Proc. R. Soc. London* **8**, 546–550 (1856).
112. Heremans, J. P. *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science* **321**, 554–7 (2008).
113. Larson, P., Mahanti, S. & Kanatzidis, M. Electronic structure and transport of Bi_2Te_3 and BaBiTe_3 . *Phys. Rev. B* **61**, 8162–8171 (2000).

114. Pei, Y., Heinz, N. a., LaLonde, A. & Snyder, G. J. Combination of large nanostructures and complex band structure for high performance thermoelectric lead telluride. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3640 (2011).
115. Szczech, J. R., Higgins, J. M. & Jin, S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. *J. Mater. Chem.* **21**, 4037 (2011).
116. Sonntag, J. The effect of the band edges on the Seebeck coefficient. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 235501 (2010).
117. Sonntag, J., Ziolkowski, P., Savan, A., Kieschnick, M. & Ludwig, A. High-throughput characterization of the Seebeck coefficient of $a-(\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x)_{(1-y)}\text{O}_{(y)}$ thin film materials libraries as verification of the extended thermopower formula. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 265501 (2011).
118. Tasi, H.-Y. & Zhu, C. Dielectric constant and Seebeck coefficient for semiconductors: Thermodynamic and DFT studies *J. Theor. Comput. Chem.* **12**, 1350057 (2013).
119. Bhandari, C. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Handb. Thermoelectr.* (CRC Press, 1995). doi:10.1201/9781420049718
120. Rosi, F. D. Thermoelectricity and thermoelectric power generation. *Solid. State. Electron.* **11**, 833–868 (1968).
121. Cahill, D. G. *et al.* Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.* **93**, 793 (2003).
122. Cahill, D. G. *et al.* Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011305 (2014).
123. Daly, B., Maris, H., Imamura, K. & Tamura, S. Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity of superlattices. *Phys. Rev. B* **66**, 024301 (2002).
124. Chen, Y., Li, D., Lukes, J., Ni, Z. & Chen, M. Minimum superlattice thermal conductivity from molecular dynamics. *Phys. Rev. B* **72**, 174302 (2005).
125. Ren, S.-F., Cheng, W. & Chen, G. Lattice dynamics investigations of phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattices with rough interfaces. *J. Appl. Phys.* **100**, 103505 (2006).
126. Rammer, J. Quantum transport theory of electrons in solids: A single-particle approach. *Rev. Mod. Phys.* **63**, 781–817 (1991).
127. Rammer, J. Quantum transport theory of electrons in solids: A single-particle approach. *Rev. Mod. Phys.* **63**, 781–817 (1991).
128. Cahill, D., Watson, S. & Pohl, R. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Phys. Rev. B* **46**, 6131–6140 (1992).

129. Qu, Z., Sparks, T. D., Pan, W. & Clarke, D. R. Thermal conductivity of the gadolinium calcium silicate apatites: Effect of different point defect types. *Acta Mater.* **59**, 3841-3850 (2011).
130. Li, J., Porter, L. & Yip, S. Atomistic modeling of finite-temperature properties of crystalline β -SiC. *J. Nucl. Mater.* **255**, 139–152 (1998).
131. Wang, Y., Fujinami, K., Zhang, R., Wan, C. & Wang, N. Interfacial Thermal Resistance and Thermal Conductivity in Nanograined SrTiO₃. *Appl. Phys. Express* **3**, 31101 (2010).
132. Yang, H.-S., Bai, G.-R., Thompson, L. J. & Eastman, J. a. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Acta Mater.* **50**, 2309–2317 (2002).
133. Tavernaro, I. Multivalente Präsentation potenzieller Inhibitoren der Selektin-Ligand-Wechselwirkungen durch biokompatible Nanopartikel. 1–417 (2014).
134. Masala, O. & Seshadri, R. Synthesis route for large volumes of nanoparticles. *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 41–81 (2004).
135. French, R. H. & Tran, H. V. Immersion Lithography: Photomask and Wafer-Level Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, 93–126 (2009).
136. Ätzverfahren at <<http://www.spektrum.de/lexikon/physik/aetzverfahren/935>> 01.10.2014
137. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
138. Suryanarayana, C. Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci* **18**, 203–211 (2008).
139. Zhang, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Prog. Mater. Sci.* **49**, 537–560 (2004).
140. Suryanarayana, C. & Al-Aqeeli, N. Mechanically alloyed nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 383–502 (2013).
141. Okuyama, K. & Wuled Lenggoro, I. Preparation of nanoparticles via spray route. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 537–547 (2003).
142. Blenk, O., Bucher, E. & Willeke, G. P-Type Conduction in Pyrite Single Crystals Prepared By Chemical Vapor Transport. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2093 (1993).
143. Niederberger, M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **40**, 793–800 (2007).
144. Macwan, D. P., Dave, P. N. & Chaturvedi, S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* **46**, 3669–3686 (2011).

145. Rahman, I. A. & Padavettan, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *J. Nanomater.* **2012**, 1–15 (2012).
146. Rajamathi, M. & Seshadri, R. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 337–345 (2002).
147. Yuan, B., Luan, W. & Tu, S. One-step synthesis of cubic FeS₂ and flower-like FeSe₂ particles by a solvothermal reduction process. *Dalton Trans.* **41**, 772–6 (2012).
148. Datta, A. & Nolas, G. S. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline FeSb₂ for Thermoelectric Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 55–58 (2012).
149. Jahn, A. *et al.* Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics. *J. Nanoparticle Res.* **10**, 925–934 (2008).
150. Li, W., Dittrich, T., Jäckel, F. & Feldmann, J. Optical and electronic properties of pyrite nanocrystal thin films: the role of ligands. *Small* **10**, 1194–201 (2014).
151. Bi, Y., Yuan, Y., Exstrom, C. L., Darveau, S. A. & Huang, J. Air stable, photosensitive, phase pure iron pyrite nanocrystal thin films for photovoltaic application. *Nano Lett.* **11**, 4953–7 (2011).
152. Hsiao, S.-C. *et al.* Facile synthesis and characterization of high temperature phase FeS₂ pyrite nanocrystals. *Mater. Lett.* **75**, 152–154 (2012).
153. Kim, B.-S. & Park, S.-M. In Situ Spectroelectrochemical Studies on the Sulfur Dioxide Reduction in Dimethylsulfoxide. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 26 (1995).
154. Chin, P. P., Ding, J., Yi, J. B. & Liu, B. H. Synthesis of FeS₂ and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing. *J. Alloys Compd.* **390**, 255–260 (2005).
155. Jiang, J. *et al.* Mechanochemical Synthesis of Fe–S Materials. *J. Solid State Chem.* **138**, 114–125 (1998).
156. Rieder, M. *et al.* Arsenic in iron disulfides in a brown coal from the North Bohemian Basin, Czech Republic. *Int. J. Coal Geol.* **71**, 115–121 (2007).
157. Fiechter, S. *et al.* The microstructure and stoichiometry of pyrite FeS_{2–x}. *J. Mater. Res.* **7**, 1829–1838 (2011).
158. Ellmer, K. & Höpfner, C. On the stoichiometry of the semiconductor pyrite (FeS₂). *Philos. Mag. A* **75**, 1129–1151 (1997).

159. Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **11**, 102–113 (1978).
160. Limpinsel, M. *et al.* An inversion layer at the surface of *n*-type iron pyrite. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1974 (2014).
161. Schaufuß, A. G. *et al.* Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **96**, 69–82 (1998).
162. Kendelewicz, T., Doyle, C. S., Bostick, B. C. & Brown, G. E. Initial oxidation of fractured surfaces of FeS₂ by molecular oxygen, water vapor, and air. *Surf. Sci.* **558**, 80–88 (2004).
163. Shkodin, V. G., Abishev, D. N., Kobzhasov, A. K., Malyshev, V. P. & Mangutova, R. F. The question of thermal decomposition of pyrite. *J. Therm. Anal.* **13**, 49–53 (1978).
164. Thomas, P. S., Hirschausen, D., White, R. E., Guerbois, J. P. & Ray, A. S. Characterisation of the oxidation products of pyrite by thermogravimetric and evolved gas analysis. *J. Therm. Anal.* **72**, 769–776 (2003).
165. Gosselin, J. R., Townsend, M. G. & Tremblay, R. J. Electric anomalies at the phase transition in FeS. *Solid State Commun.* **19**, 799–803 (1976).
166. Falkenbach, O., Hartung, D., Klar, P. J., Koch, G. & Schlecht, S. Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride Bi_x(PbTe)_{1-x} Prepared by Co-Ball-Milling. *J. Electron. Mater.* **43**, 1674–1680 (2013).
167. Martin, J., Stefanoski, S., Wang, L., Chen, L. & Nolas, G. S. Synthesis and Thermoelectric Properties of Lead Chalcogenide Nanocomposites. *MRS Proc.* **1044**, 1044–U01–05 (2011).
168. Falkenbach, O. *et al.* Influence of mechanochemical syntheses and compacting methods on the thermoelectric properties of nanostructured AgSn_mSbTe_{2+m} (TAST-m). *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 124009 (2014).
169. Liu, X. *et al.* Electrochemical properties of mechanically alloyed Ni-doped FeS₂ cathode materials for lithium-ion batteries. *Powder Technol.* **256**, 545–552 (2014).
170. Cheetham, A. K., Cole, A. J. & Long, G. J. Investigation of the mixed-metal sulfide (Mn,Fe)S₂ by analytical electron microscopy and Moessbauer spectroscopy. *Inorg. Chem.* **20**, 2747–2750 (1981).
171. Persson, K., Ceder, G. & Morgan, D. Spin transitions in the Fe_xMn_{1-x}S₂ system. *Phys. Rev. B* **73**, 115201 (2006).
172. Zio'lkowski, J. New relation between ionic radii, bond length, and bond strength. *J. Solid State Chem.* **57**, 269–290 (1985).

173. Bouchard, R. J. The preparation of pyrite solid solutions of the pyrite type $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$ and $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$. *Mat. Res. Bull.* **3**, 563–570 (1968).
174. Raghavan, V. Co-Fe-S (Cobalt-Iron-Sulfur). *J. Phase Equilibria Diffus.* **25**, 365–367 (2004).
175. Waldner, P. & Pelton, A. D. Critical thermodynamic assessment and modeling of the Fe-Ni-S system. *Metall. Mater. Trans. B* **35**, 897–907 (2004).
176. Raghavan, V. Fe-Pd-S (Iron-Palladium-Sulfur). *J. Phase Equilibria* **19**, 275–276 (1998).
177. Raghavan, V. Fe-Pt-S (Iron-Platinum-Sulfur). *J. Phase Equilibria Diffus.* **25**, 279–281 (2004).
178. A. Olin, Nolang, B., Osadchii, E. G., Ohman, L.-O. & Rosen, E. *Chemical Thermodynamics of Selenium*. October 894 (2005).
179. Zhu, J., Zuo, W., Liang, S. & Zheng, B. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications. *Appl. Geochemistry* **19**, 461–467 (2004).
180. Diener, A. & Köppe, R. Synthesis of selenium doted pyrite single crystals prepared by chemical vapor transport. *J. Cryst. Growth* **349**, 55–60 (2012).
181. Abramova, G. M. *et al.* Metal-insulator transition in $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ crystals. *JETP Lett.* **86**, 371–374 (2007).
182. Abramova, G. *et al.* Single-Crystal and Powder Neutron Diffraction Study of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ Solid Solutions. *arXiv Prepr. arXiv ...* **5** (2011). at <<http://arxiv.org/abs/1108.4537>>
183. Popov, P. A., Fedorov, P. P. & Kuznetsov, S. V. Thermal conductivity of FeS_2 pyrite crystals in the temperature range 50–300 K. *Crystallogr. Reports* **58**, 319–321 (2013).
184. Ahn, K. *et al.* Enhanced photoelectrochemical responses of ZnO films through Ga and N codoping. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231909 (2007).
185. Li, J., Lu, N., Quan, X., Chen, S. & Zhao, H. Facile Method for Fabricating Boron-Doped TiO_2 Nanotube Array with Enhanced Photoelectrocatalytic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 3804–3808 (2008).
186. POLLACK, G. Kapitza Resistance. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 48–81 (1969).
187. Maiti, A., Mahan, G. D. & Pantelides, S. T. Dynamical simulations of nonequilibrium processes — Heat flow and the Kapitza resistance across grain boundaries. *Solid State Commun.* **102**, 517–521 (1997).
188. Nan, C.-W. & Birringer, R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model. *Phys. Rev. B* **57**, 8264–8268 (1998).

189. Tomashik, V. in Numer. data Funct. relationships *Sci. Technol.* 513–539 (Springer, 2008).
190. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Phys.* **5**, 17–26 (1921).
191. Guo, S. *et al.* Charge transport in cobalt-doped iron pyrite. *Phys. Rev. B* **81**, 1–11 (2010).
192. Oertel, J., Ellmer, K., Böhne, W., Röhrich, J. & Tributsch, H. Growth of *n*-type polycrystalline pyrite (FeS₂) films by metalorganic chemical vapour deposition and their electrical characterization. *J. Cryst. Growth* **198-199**, 1205–1210 (1999).
193. Ferrer, I. J., Ares, J. R. & Sánchez, C. R. A note on the Hall mobility and carrier concentration in pyrite thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76**, 183–188 (2003).
194. Ares, J. R., Ferrer, I. J. & Sánchez, C. R. Majority carriers in pyrite thin films: an analysis based on Seebeck and Hall coefficient measurements. *Thin Solid Films* **431-432**, 511–513 (2003).
195. Díaz-Chao, P., Ferrer, I. J. & Sánchez, C. Co distribution through *n*-type pyrite thin films. *Thin Solid Films* **516**, 7116–7119 (2008).
196. Ho, C. H., Huang, C. E. & Wu, C. C. Preparation and characterization of Ni-incorporated FeS₂ single crystals. *J. Cryst. Growth* **270**, 535–541 (2004).
197. Bullett, D. Electronic structure of 3d pyrite-and marcasite-type sulphides. *J. Phys. C solid state Phys.* **15**, 6163–6174 (1982).
198. Leineweber, A. & Krumeich, F. Broadening and shifting of Bragg reflections of nanoscale-microtwinning LT-Ni₃Sn₂. *Philos. Mag.* **93**, 4440–4468 (2013).
199. Rafaja, D., Klemm, V., Schreiber, G., Knapp, M. & Kužel, R. Interference phenomena observed by X-ray diffraction in nanocrystalline thin films. *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 613–620 (2004).
200. Ho, C.-H., Hsieh, M.-H. & Huang, Y.-S. Compensation and Carrier Conduction in Synthetic Fe_{1-x}Ni_xS₂ (0 ≤ x ≤ 0.1) Single Crystals. *J. Electrochem. Soc.* **155**, H254 (2008).
201. Grønvold, F. & Røst, E. The crystal structures of Pd₄Se and Pd₄S. *Acta Crystallogr.* **15**, 11–13 (1962).
202. Dey, S. & Jain, V. Platinum group metal chalcogenides. *Platin. Met. Rev.* **2**, 16–29 (2004).
203. Wilson, J. a. & Yoffe, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **18**, 193–335 (1969).

204. Hyland, M. . & Bancroft, G. . Palladium sorption and reduction on sulphide mineral surfaces: An XPS and AES study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 117–130 (1990).
205. Wagner, C. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* **3**, v–v (1981).
206. Guanzhou, Q., Qi, X. & Yuehua, H. First-principles calculation of the electronic structure of the stoichiometric pyrite FeS₂(100) surface (No. 03-11). *Comput. Mater. Sci.* **29**, 89–94 (2004).
207. Bronold, M., Pettenkofer, C. & Jaegermann, W. Surface photovoltage measurements on pyrite (100) cleavage planes: Evidence for electronic bulk defects. *J. Appl. Phys.* **76**, 5800 (1994).
208. Kühne, H.-M. & Tributsch, H. Energetics and dynamics of the interface of RuS₂ and implications for photoelectrolysis of water. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **201**, 263–282 (1986).
209. Tributsch, H. & Gorochoy, O. Photoelectrochemical reaction behaviour of platinum disulphide with water and reducing agents. *Electrochim. Acta* **27**, 215–221 (1982).
210. Ji, X., Zhang, B., Tritt, T. M., Kolis, J. W. & Kumbhar, a. Solution-Chemical Syntheses of Nano-Structured Bi₂Te₃ and PbTe Thermoelectric Materials. *J. Electron. Mater.* **36**, 721–726 (2007).
211. Ji, X. *et al.* Thermal conductivity of CoSb₃ nano-composites grown via a novel solvothermal nano-plating technique. *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **1**, 229–231 (2007).
212. Alboni, P. N., Ji, X., He, J., Gothard, N. & Tritt, T. M. Thermoelectric properties of La_{0.9}CoFe₃Sb₁₂–CoSb₃ skutterudite nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **103**, 113707 (2008).
213. Crangle, J. & Shaw, J. a. The range of stability of the superlattice Pt₃Fe. *Philos. Mag.* **7**, 207–212 (1962).
214. Krishnamoorthy, A., Herbert, F. W., Yip, S., Van Vliet, K. J. & Yildiz, B. Electronic states of intrinsic surface and bulk vacancies in FeS₂. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 045004 (2013).
215. Wang, S., Li, H., Lu, R., Zheng, G. & Tang, X. Metal nanoparticle decorated *n*-type Bi₂Te₃-based materials with enhanced thermoelectric performances. *Nanotechnology* **24**, 285702 (2013).
216. Hulliger, F. Electrical properties of some nickel-group chalcogenides. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 639–645 (1965).

217. Mead, C. & Spitzer, W. Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces. *Phys. Rev.* **134**, A713–A716 (1964).
218. Abd El Halim, A. M., Fiechter, S. & Tributsch, H. Control of interfacial barriers in *n*-type FeS₂ (pyrite) by electrodepositing metals (Co, Cu) forming isostructural disulfides. *Electrochim. Acta* **47**, 2615–2623 (2002).